

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000052871 A  
(43)Date of publication of application: 25.08.2000

---

(21)Application number:	1019997003719	(71)Applicant:	ZEON CORPORATION
(22)Date of filing:	28.04.1999	(72)Inventor:	WAKIZAKA YASUHIRO
(30)Priority:	29.10.1996 JP 96 303728		MISAWA MARI
	29.11.1996 JP 96 334901		HOSAKA TOHRU
			KODEMURA JUNJI
(51)Int. Cl.	C08F277/00		
	C08F263/00		

---

(54) MODIFIED THERMOPLASTIC NORBORNENE POLYMER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A modified thermoplastic norbornene polymers which are excellent in electrical properties such as dielectric constant in a high-frequency region, heat resistance, moisture resistance and heat stability and also in adhesion property to other materials such as metals and silicon wafers, and a production process thereof are provided.

CONSTITUTION: A modified thermoplastic norbornene polymer is provided, which is obtained by graft-modifying a norbornene addition polymer with at least one unsaturated compound selected from the group consisting of unsaturated epoxy compounds and unsaturated carboxylic compounds, and having a rate of graft modification of 3 to 50 mol% when graft-modified with an unsaturated epoxy compound or a rate of graft modification of 7 to 50 mol% when graft-modified with an unsaturated carboxylic compound, and a number average molecular weight (Mn) of 500 to 500,000, a production process thereof, and a crosslinking polymer composition comprising the modified thermoplastic norbornene polymer and a crosslinking agent.

COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (00000000)

Patent registration number ( )

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

Date of extinction of right ( )

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
C08F 277/00  
C08F 263/00

(11) 공개번호  
(43) 공개일자

특2000-0052871  
2000년08월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003719
(22) 출원일자	1999년04월28일
번역문 제출일자	1999년04월28일
(86) 국제출원번호	PCT/JP1997/03933
(86) 국제출원출원일자	1997년10월29일
(87) 국제공개번호	WO 1998/18837
(87) 국제공개일자	1998년05월07일
(81) 지정국	EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드 국내특허: 중국, 일본, 대한민국, 미국
(30) 우선권주장	96-303728 1996년10월29일 일본(JP) 96-334901 1996년11월29일 일본(JP)
(71) 출원인	닛뽀렌은 가부시기가이샤, 나카노 카즈히코 일본 000-000 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6반 1고
(72) 발명자	호사까도루 일본 일본가나가와켄가와사키시가와사끼꾸야꼬1쵸메2방1고닛뽀렌은가부시기가이샤소고가이하쓰센터나이 와끼자까야스히로 일본 일본가나가와켄가와사키시가와사끼꾸야꼬1쵸메2방1고닛뽀렌은가부시기가이샤소고가이하쓰센터나이 미사와마리 일본 일본가나가와켄가와사키시가와사끼꾸야꼬1쵸메2방1고닛뽀렌은가부시기가이샤소고가이하쓰센터나이 고데무라준지 일본 일본가나가와켄가와사키시가와사끼꾸야꼬1쵸메2방1고닛뽀렌은가부시기가이샤소고가이하쓰센터나이
(74) 대리인	박해선 조영원
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 및 그것의 제조 방법

### 요약

노르보르넨계 부가중합체를 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물에 의하여 그라프트 변성하여 이루어지는, 불포화 에폭시 화합물에 의한 그라프트 변성율이 3 ~ 50 몰 % 또는 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그라프트 변성율이 7 ~ 50 몰 % 이고, 수평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 500,000 인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체; 및 변성 열가소성 중합체 및 가교제를 함유하는 가교성 중합체.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 노르보르넨계 모노머의 부가중합체를 불포화 에폭시 화합물 또는 불포화 카르복실산 화합물에 의하여 그라프트 변성하여 이루어지는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 및 그것의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유전을 등의 전기특성, 금속 (금속막, 금속 배선 등) 또는 실리콘웨이 등의 타재와의 밀착성, 내열성, 내습성 등이 우수하며 또한 고농도의 용액으로 할 수 있고, 용액 중에서의 각종 배합체의 균일 분산성도 우수한 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 및 그것의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체는 이들 제 특성을 살려서, 예를 들어 프레프레그의 함침용 수지, 시트, 층간절연막 등으로서, 전기·전자기기분야에서 바람직하게 사용할 수 있다.

#### 배경기술

최근, 고도정보화사회의 급격한 진전에 수반되어, 일렉트로닉스 산업분야에서 정보처리의 고속화 또는 기기의 소형화가 크게 요청되고 있다. 전기·전자기기에 사용되는 반도체, IC, 하이브리지 IC, 프린트배선판, 표시소자, 표시부품 등의 전자부품에 있어서, 고주파 영역에서 고속화 또는 소형화를 도모하기 위하여 고주파 영역에서의 유전율이 충분히 작은 절연재료가 요청되고 있다. 또한, 장기간의 고신뢰성을 확보하기 위하여 땀납 내열성 등의 내열성 또는 내습성도 우수한 절연재료가 요청되고 있다. 나아가, 컴퓨터 또는 통신기기 등의 정보처리기기분야에서 정보처리의 고속화가 현실화되고, 또한 휴대할 수 있도록 소형화, 경량화가 요구됨에 따라서, 이런 정황에 수반하여 이들 기기에 장비되어 있는 회로에는, 회로 기판의 다층화, 고정밀도화, 세분화 등의 고성능화가 크게 요청되고 있다.

최근, 소형화 및 고밀도화 실장(實裝)을 실현한 플립칩 실장용의 멀티칩 모듈(MCM)이 개발되고 있다. 이 MCM의 층간절연막에 사용되는 절연재료로는, 상기의 요구특성 이외에 MCM이 실리콘웨어 등의 기판상에 절연층과 도전층을 몇층이나 중첩시켜 제작되므로, 장기간의 고신뢰성을 확보하기 위해서는, 실리콘웨어 등의 기판 또는 금속층(금속박 또는 금속증착층 등) 등의 도전층에 대하여 충분한 밀착성을 가질 필요가 있다. 또한, MCM에서는 배선피치의 단축화에 의한 비어작경을 작게 할 수 있는 것이 요구되고 있어, 절연재료에는 미세가공이 가능하도록 광광성을 부여하는 것이 요구되고 있다.

종래부터, MCM의 절연재료로서 폴리이미드 수지 또는 에폭시 수지에 광광성을 부여하는 것이 검토되고 있다. 그러나, 종래의 광광성 폴리이미드 수지는 고주파 영역에서의 유전율 등의 전기특성이 불충분하고, 또한 내습성이 불충분하기 때문에 장기간의 고신뢰화에 대한 대응이 곤란하다는 결정을 가지고 있었다. 에폭시 수지에서는 광광성을 부여하기 위하여 알릴기 등의 광광성기의 도입이 시도되고 있으나, 유전율 등의 전기특성이 크게 저하되고 열안정성도 충분하지 못하다는 결정을 가지고 있다.

한편, 회로 기판은, 예를 들어 유리크로스 등의 보강 기재에 수지 니스를 함침시켜 건조처리한 반경화상태의 시트(프레프레그)를 제작하고, 이어서 구리박 또는 외층용 구리장판, 프레프레그, 내층용 구리장판 등을 거울면판 사이에 순서대로 레이업시킨 후, 가압가열 프레스하여 수지를 완전히 경화시킴으로써 제작되어 있다. 종래에는, 수지재료로서 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 폴리부타디엔 수지 등이 사용되고 있었다.

그러나, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 등의 열경화성 수지는, 일반적으로 유전율이 4.0 이상으로 높고 전기특성이 충분하지 않으므로, 이를 열경화성 수지를 사용한 회로 기판에서는 연산처리의 고속화 또는 고신뢰화가 어려웠다. 한편, 불소 수지, 폴리부타디엔 수지 등의 열경화성 수지를 사용한 회로 기판은 내열성이 열악하여, 땀납부착시 등에 균열이나 박리가 일어나기도 하고, 또한 치수안정화가 나빠서 다층화도 곤란하였다.

그래서, 최근에는 열가소성 노르보르넨계 수지를 절연재료로 사용하는 것이 제안되고 있다.

예를 들어, 일본 공개특허공보 소 62-34924 호 공보에는, 노르보르넨계 환상올레핀과 에틸렌을 부가중합시킴으로써 135℃, 대략 1시간 중에서 측정한 극한점도  $[\eta]$ 가 1.15 ~ 2.22의 노르보르넨계 수지를 합성하여, 상기 노르보르넨계 수지와 가교보조제를 혼련한 후에 분쇄하고, 여기에 유기과산화물을 용액을 함침시켜 용액을 제거한 후에 프레스성형하여 가교시키는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 이 방법은 공정이 복잡하고도 노르보르넨계 수지를 고농도의 용액으로 하기 곤란하며, 나아가 유기과산화물이나 기타의 배합제가 균일하게 분산되지 않는다는 문제가 있었다. 따라서, 이 방법에 의하여 얻어진 수지의 용액을 사용하여 프레프레그를 제작할 때에는 저농도의 용액으로 할 필요가 있다. 그러나, 저농도의 용액을 보강 기재에 함침시킬 경우, 실온에서 정착이 안되기까지의 건조시간이 길고, 그 동안에 변형이 일어나지 않도록 정치시켜야만 하므로 생산성이 떨어진다는 문제가 있다. 또한, 각종 용도에 따라서, 여러 가지 배합제를 첨가할 필요가 있으나, 용액의 정도가 높으므로 균일 분산이 불가능할 뿐만 아니라, 배합제의 종류나 배합량에 따라서는 수지용액과 배합제가 이상(二相)으로 분리되는 결점이 있다. 이상(二相) 분리된 용액에 보강 기재를 침지시켜도, 각 성분이 균일하게 함침된 프레프레그를 얻을 수 없었다. 나아가, 이렇게 하여 얻어지는 프레프레그 등의 성형체에 구리박을 적층시켜도 박리강도가 불충분하여 내구성에 문제가 있다.

일본 공개특허공보 평 6-248164 호에는 열가소성 수지화 개환노르보르넨계 수지와, 유기과산화물, 가교보조제, 및 브롬화 비스페놀 등의 난연화제를 용매 중에 분산시킨 후, 얻어진 용액을 유연시키거나 또는 보강 기재에 함침시키고, 이어서 용매를 제거하여 열가교함으로써, 시트 또는 프레프레그 등을 제작하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 공보에 구체적으로 개시되어 있는 노르보르넨계 수지를 사용하면, 고형분 농도를 충분히 높이기 힘들어 건조공정에서의 생산성이 충분하지 못하다. 나아가, 이 방법에서는 균일하게 분산시킬 수 있는 배합제의 종류나 양이 한정되고, 또한 구리박과의 박리강도가 불충분하므로, 용도 분야에 따라서는 충분히 적용할 수 없다는 문제가 있었다.

일본 공개특허공보 소 62-27412 호에는 에틸렌과 노르보르넨계 모노머와의 부가중합체에 알릴글리시딜에테르 등의 불포화 에폭시 화합물을 그라프트시킨 변성환형상 올레핀중합체가 제안되고 있다. 이 수지재료는 전기특성, 내열성, 밀착성 등이 우수한 것으로 보고되고 있다. 그러나, 이 선행문헌에 구체적으로 개시되어 있는 변성 폴리머는, 그라프트 변성율이 불충분하여 금속이나 실리콘웨어 등의 타재와의 밀착성이 불충분하고 또한 내열성이 불충분하며, 땀납리플로우공정이나 스퍼터링공정에서 변형 또는 균열이 쉽게 일어난다는 문제점을 가지고 있었다.

한편, 일본 공개특허공보 평 2-298510 호에는 에틸리덴노르보르넨 또는 디시클로펜타디엔을 부가중합시킨 노르보르넨계 부가중합체 중의 탄소-탄소불포화결합을 100% 에폭시화함으로써 봉지재로서 유용한 에폭시기 함유 노르보르넨계 부가중합체가 얻어진다는 것이 개시되어 있다.

그러나, 이 에폭시기 함유 노르보르넨계 부가중합체는 에폭시기의 함유율이 지나치게 높으므로, MCM 등의 절연재료로서 채용하기에는 유전율 등의 전기특성 또는 내습성이 충분하지 못하다. 또한 탄소-탄소 이중결합을 에폭시화한 것에서는, 탄소-탄소 이중결합이 다수 잔존하기 쉬우므로 열안정성 또는 유전율 등의 전기특성이 충분하지 못하다.

또한, 일본 공개특허공보 평 6-172423 호에는 디시클로펜타디엔과 프로필렌과의 부가중합체 중의 탄소-탄소 이중결합을 퍼옥시드로 에폭시화한 에폭시기 함유 노르보르넨계 중합체가 개시되어 있다. 이 폴리머는 친수성 또는 점착성이 어느 정도 개선되었으나, MCM 등의 절연재료로 사용하기에는 내열성이 떨어지고, 나아가 도전층인 금속과의 밀착성도 충분하지 못하다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 고주파 영역에 있어서의 유전율 등의 전기특성, 내열성, 내습성, 및 열안정성이 우수하고, 나아가 금속 또는 실리콘웨어 등의 타재와의 밀착성도 우수한 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 및 그것의 제조 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 고주파 영역에 있어서의 유전율 등의 전기특성, 내열성, 내습성, 및 열안정성이 우수하고, 나아가 금속 또는 실리콘웨어 등의 타재와의 밀착성도 우수하고, 나아가 가교제의 배합에도 적합한 에폭시기 함유 노르보르넨계 중합체를 함유하여 이루어지는 가교성 중합체 조성물을 제공하는데 있다.

나아가, 본 발명의 목적은, 내열성, 유전율 등의 전기특성, 및 금속박과의 박리강도가 우수하고 고농도의 용액으로 할 수 있으며, 나아가 용액 중에서의 배합제의 균일 분산성이 우수한 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체, 그 제조 방법, 및 상기 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와 가교제를 함유하여 이루어지는 가교성 중합체 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명자들은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 극복하기 위하여 예의 연구를 계속한 결과, 특정한 반복 단위를 가지는 노르보르넨계 부가중합체에, 유기과산화물의 존재 하에서 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불포화 화합물을 그래프트 변성시켜 이루어지는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체에 의하여 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내었다.

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체는, 내열성이 우수하고 고주파 영역에서 우수한 유전율을 나타내며, 내습성을 저해하지 않고 금속이나 실리콘 웨어 등의 타재와의 밀착성이 충분히 개선되고, 나아가 감광성 가교제 등의 분산성이 양호하며, 또한 광경화시켜도 유전율 등의 전기특성의 저하가 거의 보이지 않았다.

또한 본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체는, 고농도의 용액으로 할 수 있으며, 또한 용액 중에 여러 종류의 배합제를 고농도에서도 균일하게 분산시킬 수 있다. 또한, 그 용액은 보강 기재에 대한 함침성이 우수하고 제작성도 양호하므로, 상기 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와 가교제를 함유하는 가교성 중합체 조성물을 사용하여 프레프레그 또는 시트를 제작할 수 있다. 또한, 프레프레그 또는 시트에서 제작된 적층체는 내열성이나 유전율이 우수하고, 또한 금속인장 적층체로 할 경우 금속층의 박리강도가 우수하다.

본 발명은 이러한 지식을 토대로 하여 완성하기에 이른 것이다.

이렇게 하여, 본 발명에 의하면,

식 (A1)

화학식 A1



[식중,  $R^1 \sim R^8$  은 각각 독립적이고, 수소원자, 탄화수소기, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 실릴기, 또는 극성기 (할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 또는 실릴기) 로 치환된 탄화수소기이다.

단,  $R^5 \sim R^8$  은 2 개 이상이 서로 결합되어 단환 또는 다환을 형성할 수도 있고, 이 단환 또는 다환은 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있을 수도 있으며 방향족 환을 형성할 수도 있다.  $R^5$  와  $R^6$  으로, 또는  $R^7$  과  $R^8$  로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다.]

으로 표시되는 반복 단위 [A] 를 가지는 노르보르넨계 부가중합체를 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물에 의하여 그래프트 변성하여 이루어지는, 불포화 에폭시 화합물에 의한 그래프트 변성율이 3 ~ 50 몰 % 또는 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그래프트 변성율이 7 ~ 50 몰 % 이고, 수평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 500,000 인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체가 제공된다.

노르보르넨계 부가중합체는 상기 반복 단위 [A] 이외에 비닐화합물에서 유래하는 반복 단위를 가지고 있을 수도 있다.

또한, 본 발명에 의하면, 식 (a1)

화학식 a1



[식중, 각 부호의 의미는, 식 (A1) 에서와 동일함]

으로 표시되는 노르보르넨계 모노머를 주기를표 제 VIII 쪽에 속하는 전이금속화합물을 주성분으로 하는 중합 촉매의 존재 하에서 부가중합하고, 이어서 얻어진 노르보르넨계 부가중합체를 유기과산화물의 존재 하에서 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물을 반응시켜 그래프트 변성시키는 것을 특징으로 하는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 제조 방법이 제공된다.

나아가, 본 발명에 의하면, 상기 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와 가교제를 함유하여 이루어지는 가교성 중합체 조성물이 제공된다.

[본 발명을 시행하기 위한 최량의 형태]

에폭시기 함유 노르보르넨계 중합체

## (1) 노르보르넨계 중합체

본 발명에서 사용되는 노르보르넨계 중합체는 식 (A1) 로 표시되는 반복 단위 [A] 를 가진다.

식 (A1) 중, 각 부호의 의미는 다음과 같다.

$R^1 \sim R^8$  은 각각 독립적이고, 수소원자, 탄화수소기, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기 (예를 들어, 알킬에스테르기), 시아노기, 아미드기, 이미드기, 실릴기, 또는 극성기 (즉, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 또는 실릴기) 로 치환된 탄화수소기이고, 높은 내습성이 요구되는 경우에는 수소원자 또는 탄화수소기이다.

단,  $R^5 \sim R^8$  은 2 개 이상이 서로 결합되어 단환 또는 다환을 형성할 수도 있고, 이 단환 또는 다환은 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있을 수도 있고, 방향족 환을 형성할 수도 있다.  $R^5$  와  $R^6$  으로, 또는  $R^7$  과  $R^8$  로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다. 물론, 이들 단환, 다환 또는 방향족 환에는 상기와 같은 치환기 (탄화수소기, 극성기, 또는 극성기로 치환된 탄화수소기) 가 붙어 있을 수도 있다.

식 (A1) 중의 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 및 요오드원자를 들 수 있다. 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 15, 바람직하게는 3 ~ 8, 보다 바람직하게는 5 ~ 6 의 시킬로알킬기, 및 탄소수가 6 ~ 12, 바람직하게는 6 ~ 8, 보다 바람직하게는 6 의 아릴기 등을 들 수 있다. 극성기로 치환된 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6 의 할로겐화 알킬기를 들 수 있다.

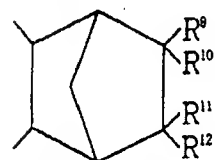
알킬기의 구체예로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, t-부틸기, n-아일기, n-헥실기, 데실기 등을 들 수 있다.

알케닐기의 구체예로는 예를 들어 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 아릴기의 구체예로는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 비페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

식 (A1) 중의 알킬리덴기로는, 극성기로 치환되지 않는 것이 방습성을 고도로 높이는 데 바람직하고, 또한 그 탄소원자수는 통상적으로 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6 의 범위이다. 알킬리덴기의 구체예로는 에틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기 등을 들 수 있다.

반복 단위 [A] 의 바람직한 예로는, 예를 들어 식 (A2)

화학식 A2



(A2)

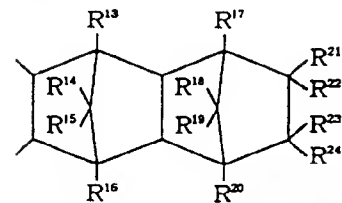
으로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

식 (A2) 중의  $R^9 \sim R^{12}$  는 각각 독립적이고, 수소원자, 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이며, 통상적으로 수소원자 또는 아릴기이다. 알킬기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 의 범위이다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등이 바람직하다. 알케닐기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로는 2 ~ 6, 바람직하게는 2 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 의 범위이다. 알케닐기로는 비닐기, 및 프로페닐기가 바람직하다. 아릴기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로 6 ~ 12, 바람직하게는 6 ~ 10, 보다 바람직하게는 6 ~ 8 이다. 아릴기로는 페닐기 및 톨릴기가 바람직하다.

또한, 식 (A2) 중의  $R^9$  와  $R^{10}$  으로, 또는  $R^{11}$  과  $R^{12}$  로 저급알킬리덴기를 형성할 수도 있다. 저급알킬리덴기의 탄소수는 사용목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 의 범위이다. 저급알킬리덴기의 바람직한 예로는, 예를 들어 에틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기 등을 들 수 있다.

반복 단위 [A] 의 다른 적절한 예로는, 식 (A3)

화학식 A3



(A3)

으로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

식 (A3) 중의  $R^{13} \sim R^{24}$  는 각각 독립적이고, 할로겐원자로는, 수소원자, 탄화수소기, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기 (예를 들어, 알킬에스테르기), 시아노기, 아미드기, 이미드기, 실릴기, 또는 극성기 (즉, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 또는 실릴기) 로 치환된 탄화수소기이고, 높은 내습성이 요구되는 경우에는 수소원자 또는 탄화수소기이다.

단,  $R^{21} \sim R^{24}$  는 2 개 이상이 서로 결합되어 단환 또는 다환을 형성할 수도 있고, 이 단환 또는 다환은 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있을 수도 있고, 방향족 환을 형성할 수도 있다.  $R^{21}$  과  $R^{22}$  로, 또는  $R^{23}$  과  $R^{24}$

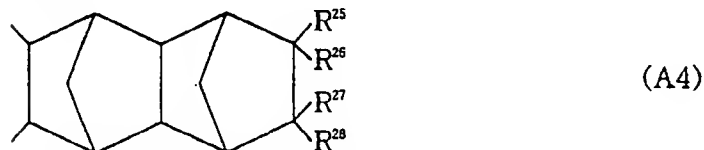
로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다. 이들 단환, 다환 또는 방향족 환에는 상기와 같은 치환기 (탄화수소기, 극성기, 또는 극성기로 치환된 탄화수소기)가 붙어 있을 수도 있다. 단, 높은 내습성이 요구되는 경우에는 치환기로서 탄화수소기가 바람직하다.

식 (A3) 중의 할로겐원자로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 및 요오드원자를 들 수 있다. 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 2 ~ 6의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 15, 바람직하게는 3 ~ 8, 보다 바람직하게는 5 ~ 6의 시클로알킬기, 및 탄소수가 6 ~ 12, 바람직하게는 6 ~ 8, 보다 바람직하게는 6의 아릴기 등을 들 수 있다. 극성기로 치환된 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 할로겐화 알킬기를 들 수 있다.

식 (A3) 중의 알킬리덴기로는, 극성기로 치환되지 않는 것이 방습성을 고도로 높이는 데 바람직하고, 또한 그 탄소원자수는 통상적으로 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 범위이다.

반복 단위 [A]의 기타 적절한 예는 식 (A4)

화학식 A4



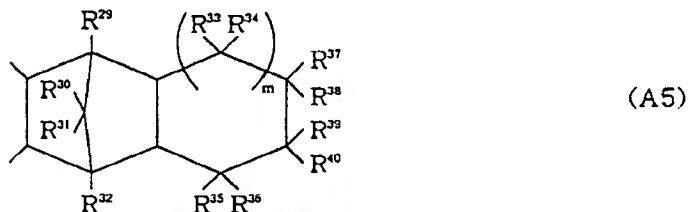
으로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

식 (A4) 중의  $R^{25} \sim R^{28}$ 은 각각 독립적이고, 수소원자, 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이나, 통상적으로는 수소원자 또는 저급알킬기이다. 알킬기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로는 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3의 범위이다. 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등이 바람직하다. 알케닐기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로는 2 ~ 6, 바람직하게는 2 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 ~ 3의 범위이다. 알케닐기로는 비닐기, 및 프로페닐기가 바람직하다. 아릴기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로는 6 ~ 12, 바람직하게는 6 ~ 10, 보다 바람직하게는 6 ~ 8의 범위이다. 아릴기로는 페닐기 및 톨릴기가 바람직하다.

또한, 식 (A4) 중의  $R^{25}$ 와  $R^{26}$ 으로, 또는  $R^{27}$ 과  $R^{28}$ 로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다. 알킬리덴기의 탄소수는 사용목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으나, 통상적으로 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3의 범위이다. 알킬리덴기의 바람직한 예로는, 예를 들어 메틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기 등을 들 수 있다.

반복 단위 [A]의 기타 적절한 예는, 식 (A5)

화학식 A5



으로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

식 (A5) 중의  $m$ 은 0, 1 또는 2이고,  $m$ 이 0인 경우에는 시클로펜탄환을 형성하고 있다.

식 (A5) 중의  $R^{29} \sim R^{40}$ 은 각각 독립적이고, 수소원자, 탄화수소기, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기 (예를 들어, 알킬에스테르기), 시아노기, 아미드기, 이미드기, 실릴기, 또는 극성기 (즉, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 또는 실릴기)로 치환된 탄화수소기이고, 높은 내습성이 요구되는 경우에는 수소원자 또는 탄화수소기이다.

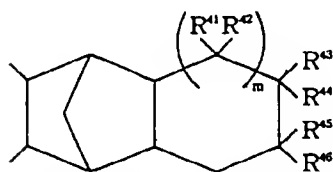
단,  $R^{37} \sim R^{40}$ 은 2개 이상이 서로 결합되어 단환 또는 다환을 형성할 수도 있고, 이 단환 또는 다환은 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있어도 방향족 환을 형성할 수도 있다.  $R^{37}$ 과  $R^{38}$ 로, 또는  $R^{39}$ 와  $R^{40}$ 으로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다. 또한,  $R^{38}$ 과  $R^{39}$ 가 결합되고,  $R^{38}$ 과  $R^{39}$ 가 각각 결합되어 있는 2개의 탄소원자간에 이중결합을 형성할 수도 있다. 물론, 이들 단환, 다환 또는 방향족 환에는 상기와 같은 치환기 (탄화수소기, 극성기, 또는 극성기로 치환된 탄화수소기)가 붙어 있을 수도 있다.

식 (A5) 중의 할로겐원자로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 및 요오드원자를 들 수 있다. 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 2 ~ 6의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 15, 바람직하게는 3 ~ 8, 보다 바람직하게는 5 ~ 6의 시클로알킬기, 및 탄소수가 6 ~ 12, 바람직하게는 6 ~ 8, 보다 바람직하게는 6의 아릴기 등을 들 수 있다. 극성기로 치환된 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 할로겐화 알킬기를 들 수 있다.

식 (A5) 중의 알킬리덴기로는, 극성기로 치환되지 않는 것이 방습성을 고도로 높이는 데 바람직하고, 또한 그 탄소원자수는 통상적으로 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 범위이다.

반복 단위 [A]의 기타 적절한 예는 식 (A6)

## 화학식 A6



(A6)

으로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

식 (A6) 중의  $m$  은 0, 1 또는 2 이고, 0 이 바람직하다.  $m$  이 0 인 경우에는 시클로펜탄환을 형성하고 있다.

식 (A6) 중의  $R^1 \sim R^6$  은 각각 독립적이고, 수소원자, 저급알킬기, 저급알케닐기 또는 아릴기이나, 통상적으로는 수소원자 또는 알킬기이다. 알킬기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택되나, 통상적으로는 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 의 범위이다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, *n*-프로필기, *i*-프로필기 등이 바람직하다. 알케닐기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택되나, 통상적으로는 2 ~ 6, 바람직하게는 2 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 의 범위이다. 알케닐기로는 비닐기, 및 프로페닐기가 바람직하다. 아릴기의 탄소수는 목적에 따라서 적절히 선택되나, 통상적으로 6 ~ 12, 바람직하게는 6 ~ 10, 보다 바람직하게는 6 ~ 8 이다. 아릴기로는 페닐기 및 톨릴기가 바람직하다.

또한, 식 (A6) 중의  $R^3 \sim R^6$  은 2 개 이상이 서로 결합되어 단환, 다환 또는 방향족 환을 형성할 수도 있고, 또는  $R^3$  과  $R^4$  로, 또는  $R^5$  와  $R^6$  으로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다.

또한,  $R^4$  와  $R^5$  가 결합되고,  $R^4$  와  $R^6$  으로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다.

$R^3$  가 각각 결합되어 있는 2 개의 탄소원자간에 이중결합을 형성할 수도 있다. 이들 중에서  $R^3 \sim R^6$  의 2 개 이상이 서로 결합되어 방향족 환을 형성하거나, 또는  $R^4 \sim R^5$  가 서로 결합되어 탄소-탄소 이중결합을 형성하는 것이 바람직하다. 방향족 환은 통상적으로 탄소수가 1 ~ 6 의 저급알킬기가 치환되어 있을 수도 있는 벤젠환이다. 저급알킬리덴기의 탄소수는 사용목적에 따라서 적절히 선택되나, 통상적으로는 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 의 범위이다. 저급알킬리덴기의 바람직한 예로는, 예를 들어 메틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기 등을 들 수 있다.

이들 식 (A1) 내지 (A6) 으로 표시되는 반복 단위 [A] 는 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, (A2), (A4), 및 (A6) 의 반복 단위를 가지는 노르보르넨계 부가중합체가 바람직하다.

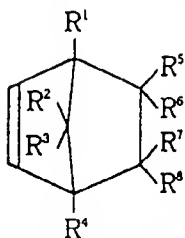
본 발명에서 사용되는 노르보르넨계 부가중합체는, 노르보르넨계 모노머에서 유래하는 반복 단위 [A] 안을 가지는 것일 경우, 특히 고도의 내열성을 가지는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 얻을 수 있다.

본 발명에서 사용되는 노르보르넨계 중합체는, 노르보르넨계 모노머에서 유래하는 반복 단위 [A] 와 비닐화합물에서 유래하는 반복 단위를 가지고 있을 수도 있다. 이 경우, 노르보르넨계 모노머의 결합량은 사용목적에 따라서 적절히 선택되나, 통상적으로는 30 중량 % 이상, 바람직하게는 50 중량 % 이상, 보다 바람직하게는 70 중량 % 이상이다. 노르보르넨계 모노머와 비닐화합물과의 부가공중합체를 사용한 경우에도, 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 가교제와 결합시켜 사용하면 가교에 의하여 우수한 내열성을 발휘할 수 있다.

## (2) 제조 방법

상기의 반복 단위 [A] 를 가지는 노르보르넨계 중합체는 식 (a1)

[화학식 a1]



(a1)

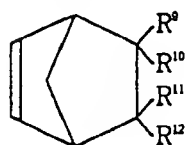
[식중의 각 부호의 의미는 식 (A1) 에서와 동일함]

으로 표시되는 노르보르넨계 모노머를 부가중합시켜 얻을 수 있다.

(노르보르넨계 모노머)

노르보르넨계 모노머로는, 식 (a1) 로 표시되는 노르보르넨계 모노머 중에서도, 식 (a2)

## 화학식 a2

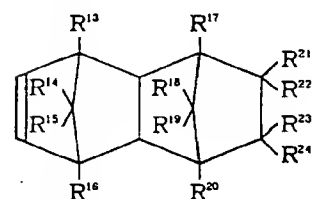


(a2)

[식중의 각 부호의 의미는 식 (A2) 에서와 동일함]

으로 표시되는 화합물, 식 (a3)

## 화학식 a3

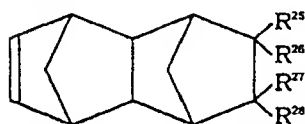


(a3)

[식중의 각 부호의 의미는 식 (A3) 에서와 동일함]

으로 표시되는 화합물, 식 (a4)

## 화학식 a4

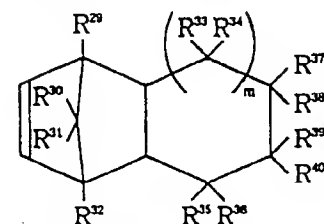


(a4)

[식중의 각 부호의 의미는 식 (A4) 에서와 동일함]

으로 표시되는 화합물, 식 (a5)

## 화학식 a5

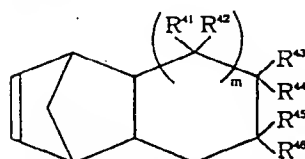


(a5)

[식중의 각 부호의 의미는 식 (A5) 에서와 동일함]

으로 표시되는 및 식 (a6)

## 화학식 a6



(a6)

[식중의 각 부호의 의미는 식 (A6) 에서와 동일함]

으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다. 이들 중에서도 식 (a2), (a4), 및 (a6) 으로 표시되는 노르보르넨계 모노머가 특히 바람직하다.

이러한 노르보르넨계 모노머의 구체예로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평 2-227424 호, 일본 공개특허공보 평 2-276842 호, 일본 공개특허공보 평 5-97719 호, 일본 공개특허공보 평 7-41550 호, 일본 공개특허공보 평 8-72210 호 등에 개시되어 있는 공지의 모노머를 사용할 수 있다. 구체적으로는 아래와 같은 노르보르넨계 모노머를 들 수 있다.





본 발명에 있어서는, 필요에 따라서 보조촉매를 사용할 수 있다. 보조촉매로는, 예를 들어 알루미늄노크산을 바람직하게 사용할 수 있다. 알루미늄노크산으로는 메틸알루미늄노크산을 바람직하게 사용할 수 있다. 보조촉매는 단독으로 사용할 수도 있고 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있으며, 또한 그 사용량은 보조촉매의 종류 등에 따라서 적절히 선택된다. 보조촉매로서 알루미늄노크산을 사용하는 경우, 그 사용량은 알루미늄노크산 중의 알루미늄과 촉매 중의 전이금속의 비, 즉 알루미늄/전이금속의 비 (몰비) 로, 통상적으로 1 ~ 100,000, 바람직하게는 5 ~ 10,000 의 범위이다.

중합반응은 용매를 사용하지 않고 덩어리형상의 중합으로 실시할 수도 있으며, 또한 유기용매 등의 용매 중에서 실시할 수도 있다. 용제로는 중합반응에 불활성의 것이면 특별한 제한이 없는데, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족탄화수소류; n-펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족탄화수소류; 시클로헥산 등의 지환족탄화수소; 스티렌디클로리드, 디클로에탄, 디클로에틸렌, 테트라클로에탄, 크로벤젠, 디클로벤젠, 트리클로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 니트로메탄, 니트로벤젠, 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 질소 함유 탄화수소류; 등을 사용할 수 있다.

중합온도는 통상적으로  $-50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $-30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  의 범위이고, 중합압력은 통상적으로  $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ , 바람직하게는  $0 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$  의 범위이다. 중합시간은 중합조건에 따라서 적절히 선택할 수 있는데, 통상적으로 30 분 ~ 20 시간, 바람직하게는 1 ~ 10 시간의 범위이다.

노르보르넨계 모노머와 비닐계 화합물과의 부가공중합체는, 예를 들어 모노머성분을 용매 중 또는 무용매로, 파라동 화합물과 유기알루미늄 화합물로 이루어지는 촉매계의 존재 하에서, 통상적으로  $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  의 중합온도,  $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$  의 중합압력으로 공중합시키는 방법으로 적절히 선택할 수 있다.

사용되는 노르보르넨계 부가공중합체의 분자량은 톨루엔을 용매로 하는 겔-퍼미에이션-크로마토그래피 (GPC) 에 의하여 측정된 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 ( $M_n$ ), 또는 노르보르넨계 중합체가 톨루엔에 용해되지 않는 경우에는, 시클로헥산을 용매로 하는 GPC 에 의하여 측정된 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 ( $M_n$ ) 으로,  $500 \sim 500,000$ , 바람직하게는  $1,000 \sim 200,000$ , 보다 바람직하게는  $5,000 \sim 100,000$  이다.

노르보르넨계 부가중합체의 수평균 분자량 ( $M_n$ ) 이 지나치게 작으면 기계적 강도가 떨어지고, 지나치게 크면 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 불포화 화합물의 그라프트 변성율이 충분히 올라가지 않고 가공성도 저하된다.

노르보르넨계 부가중합체의 분자량 분포는 특별히 제한되지 않는데, 톨루엔을 용매로 하는 GPC 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량 ( $M_w$ ) 과 수평균 분자량 ( $M_n$ ) 의 비 ( $M_w/M_n$ ) 가 통상적으로 4.0 이하, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하일 때, 기계적 강도가 고도로 높아져 바람직하다.

노르보르넨계 부가중합체의 유리전이온도 ( $T_g$ ) 는 사용목적에 따라서 적절히 선택할 수 있는데, 시차주사열량계 (DSC) 에 의한 측정에 있어서, 통상적으로  $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$  정도이다. 노르보르넨계 부가중합체의 유리전이온도가 높으면, 유리전이온도가 높은 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 얻을 수 있고, 상기 변성 폴리머는, 특히 전자부품 등의 실장온도 또는 신뢰성시험온도 등의 고온영역에서의 기계적 강도의 저하가 작고 정도특성도 우수하므로 바람직하다. 단, 유리전이온도가 비교적 낮은 경우라도 변성 폴리머를 가교제와 조합하여 사용하고, 가교폴리머로 함으로써 내열성을 충분히 높일 수 있다.

#### (그라프트 변성)

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체는 상기 노르보르넨계 부가중합체를 유기과산화물의 존재 하에, 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다.

불포화 에폭시 화합물으로는, 예를 들어 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, p-스티렌카르복실산글리시딜 등의 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류; 엔도-시스-비시글로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복실산, 엔도-시스-비시글로[2.2.1]헵트-5-엔-2-메틸-2,3-디카르복실산 등의 불포화 폴리카르복실산의 모노글리시딜에스테르 또는 폴리글리시딜에스테르류; 알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르, o-알릴페놀의 글리시딜에테르, m-알릴페놀의 글리시딜에테르, p-알릴페놀의 글리시딜에테르 등의 불포화글리시딜에테르류; 2-(o-비닐페닐)에틸렌옥사이드, 2-(p-비닐페닐)에틸렌옥사이드, 2-(o-알릴페닐)에틸렌옥사이드, 2-(p-알릴페닐)에틸렌옥사이드, 2-(o-비닐페닐)프로필렌옥사이드, 2-(p-비닐페닐)프로필렌옥사이드, 2-(o-알릴페닐)프로필렌옥사이드, p-글리시딜스티렌, 3,4-에폭시-1-부텐, 3,4-에폭시-3-메틸-1-부텐, 3,4-에폭시-1-펜텐, 3,4-에폭시-3-메틸-1-펜텐, 5,6-에폭시-1-헥센, 비닐시클로헥센모노옥사이드, 알릴-2,3-에폭시시클로헥틸에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 알릴글리시딜에스테르류, 알릴글리시딜에테르류, 및 5,6-에폭시-1-헥센 등의 에폭시기 함유  $\alpha$ -올레핀류가 바람직하다.

이들 불포화 에폭시 화합물은 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

불포화 카르복실산 화합물으로는, 불포화 카르복실산 또는 그 유도체를 사용할 수 있다. 이러한 불포화 카르복실산의 예로는, 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산(엔도시스-비시글로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복실산) 을 들 수 있다. 나아가, 상기 불포화 카르복실산의 유도체로는 불포화 카르복실산무수물, 불포화 카르복실산할라이드, 불포화 카르복실산아미드, 불포화 카르복실산아미드 및 불포화 카르복실산의 에스테르화합물 등을 들 수 있다. 이러한 유도체의 구체적인 예로는, 염화알레닐, 말레이미드, 무수말레산, 무수시트라콘산, 말레산 모노에틸, 말레산 디에틸, 글리시딜말레이이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 불포화 카르복실산 또는 그 산무수물이 바람직하고, 나아가 알레산, 나딕산 또는 이 산무수물들이 특히 바람직하다.

이 그라프트 모노머들은 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체는, 상기와 같은 그라프트 모노머와 노르보르넨계 부가중합체를 종래 공지된 여러 방법을 채용하여 그라프트 변성함으로써 제작할 수 있다. 예를 들어, (1) 노르보르넨계 부가중합체를 용융시키고, 그라프트 모노머를 첨가하여 그라프트 중합시키는 방법, 또는 (2) 노르보르넨계 부가중합체를 용매에 용해시킨 후에 그라프트 모노머를 첨가하여 그라프트 공중합시키는 방법 등이 있다. 나아가, 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 제작하는 방법으로는, 미변성 노르보르넨계 부가중합체를 소망하는 그라프트 변성율이 되도록 그라프트 모노머를 배합하여 변성시키는 방법, 미리 고그라프트 변성율의 그라프트 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 조제하고, 이 고변성율의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 미변성 노르보르넨계 부가중합체로 희석시켜 소망하는 변성율의 그라프트 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 제조하는 방법 등이 있다. 본 발명에 있어서는 어떠한 제조 방법도 채용할 수 있다.

그라프트 모노머를 효율적으로 그라프트 공중합시키기 위해서는, 통상적으로 라디칼 개시제의 존재 하에서 반응시키는 것이 바람직하다.

라디칼 개시제로는, 예를 들어 유기퍼옥시드, 유기퍼에스테르 등이 바람직하게 사용된다. 이러한 유기과산화물의 구체적인 예로는 벤조일퍼옥시드, 디클로로벤조일퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 디-tert-부틸퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(퍼옥시드벤조에이트)헥신-3, 1,4-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 라우로일퍼옥시드, tert-부틸퍼아세테이트, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, tert-부틸퍼벤조에이트, tert-부틸퍼페닐아세테이트, tert-부틸퍼이소부틸레이트, tert-부틸퍼-sec-옥토에이트, tert-부틸퍼피파레이트, 쿠밀퍼피파레이트, 및 tert-부틸퍼디에틸아세테이트를 들 수 있다. 나아가, 본 발명에 있어서는 유기과산화물로서 아조화합물을 사용할 수 있다. 아조화합물의 구체적인 예로는, 아조비스이소부틸로니트릴 및 디메틸아조이소부틸레이트를 들 수 있다.

이들 중에서도, 유기과산화물로서, 벤조일퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 디-tert-부틸퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시드)헥신-3, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 1,4-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 등의 디알킬퍼옥시드가 바람직하게 사용된다.

이들 유기과산화물은 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 유기과산화물의 사용비율은 미변성 노르보르넨계 부가중합체 100 중량부에 대하여 통상적으로 0.001 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.01 ~ 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 2.5 중량부의 범위이다.

그라프트 변성반응은 특별히 한정되지 않으며, 상법에 따라서 실시할 수 있다. 반응온도가 통상적으로 0 ~ 400 °C, 바람직하게는 60 ~ 350 °C 이고, 반응시간이 통상적으로 1 분 ~ 24 시간, 바람직하게는 30 분 ~ 10 시간의 범위이다. 반응종료 후에는, 메탄올 등의 비용매를 다량으로 반응계에 첨가하여 폴리머를 석출시키고, 여과분리하여 세정하고 강압건조 등으로 얻을 수 있다.

### (3) 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 불포화 에폭시 화합물에 의한 그라프트 변성을 (에폭시기 함유율)은 중합체 중의 총모노머 단위수를 기준으로 하여, 3 ~ 50 몰 %, 바람직하게는 5 ~ 40 몰 %, 보다 바람직하게는 10 ~ 35 몰 %의 범위이다. 에폭시기 함유율이 지나치게 작으면 금속 또는 실리콘웨어 등의 타재와의 밀착성이 저하되고, 반대로 지나치게 많으면 유전율 등의 전기특성 또는 내습성 등이 저하되어 모두 바람직하지 못하다.

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그라프트 변성을 (카르복실기 함유율)은 중합체 중의 총모노머 단위수를 기준으로 하여, 7 ~ 50 몰 %, 바람직하게는 8 ~ 40 몰 %, 보다 바람직하게는 10 ~ 35 몰 %의 범위이다. 카르복실기 (산무수물기를 포함) 함유율이 지나치게 작으면 금속 또는 실리콘웨어 등의 타재와의 밀착성이 저하되고, 반대로 지나치게 많으면 유전율 등의 전기특성 또는 내습성 등이 저하되어 모두 바람직하지 못하다.

그라프트 변성율은 하기식 (1)으로 표시된다.

$$\text{그라프트 변성율 (몰 \%)} = (X/Y) \times 100\% \quad (1)$$

X : 그라프트된 불포화 화합물에 의한 중합체 중의 변성율의 전체 몰수

Y : 중합체의 총모노머 단위수 (= 폴리머의 중량평균 분자량/모노머의 평균 분자량)

X는 그라프트 모노머에 의한 변성잔기 전체의 몰수라고 할 수 있고, <sup>1</sup>H-NMR로 측정할 수 있다. Y는 중합체의 중량평균 분자량 (Mn)/모노머의 분자량과 비슷하다. 공중합의 경우에는 모노머의 분자량은 모노머의 평균 분자량으로 한다.

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 분자량은, 툴루엔을 용매로 하는 겔·퍼미에이션·크로마토그래피 (GPC)로 측정된 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 (Mn), 또는 에폭시기 함유 노르보르넨계 공중합체가 툴루엔에 용해되지 않는 경우에는, 시클로헥산을 용매로 하는 GPC로 측정된 폴리이소프렌 환산의 수평균 분자량 (Mn)으로, 500 ~ 500,000, 바람직하게는 1,000 ~ 200,000, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 100,000의 범위이다. 변성 폴리머의 수평균 분자량 (Mn)이 지나치게 작으면 내열성 또는 내습성이 저하되고, 반대로 지나치게 크면 비어직경을 제작하는 경우의 알칼리용해성 등이 저하되어 모두 바람직하지 않다.

변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 분자량 분포는 특별히 제한되지 않으며, 툴루엔을 용매로 하는 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량 (Mw)과 수평균 분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 통상적으로 4.0 이하, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하일 때, 기계적 강도가 고도로 높아져 바람직하다.

본 발명의 에폭시기 함유 노르보르넨계 공중합체의 유리전이온도 (Tg)는 사용목적에 따라서 적절히 선택할 수 있으며, 통상적으로 50 ~ 400 °C 정도이다. 노르보르넨계 모노머만의 부가중합체를 사용하여 얻어지는 변성 폴리머의 유리전이온도는, 바람직하게는 200 ~ 350 °C, 보다 바람직하게는 230 ~ 320 °C이다. 노르보르넨계 모노머와 비닐화합물의 부가공중합체를 사용하여 얻어지는 변성 폴리머의 유리전이온도는 바람직하게는 80 ~ 170 °C, 보다 바람직하게는 100 ~ 160 °C이다.

### 가교성 중합체 조성물

본 발명의 가교성 중합체 조성물은, 상기 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와 가교제를 필수 성분으로 함유한다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물의 가교 방법은 특별히 제한되지 않는데, 예를 들어 열, 빛, 및 방사선 등을 사용하여 실시할 수 있고, 가교제의 종류는 그 수단들에 의하여 적절히 선택된다. 본 발명의 에폭시기 함유 노르보르넨계 공중합체를 사용하면 여러 가교제에 대한 분산성이 양호하다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물에는, 가교제 이외에 소망에 따라서 가교보조제, 난연제, 기타의 배합제, 용매 등을 배합할 수 있다.

### (1) 가교제

본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 가교하는 데에는, 예를 들어 방사선을 조사하여 가교하는 방법 등이 있으나, 통상적으로는 가교제를 배합하여 가교시키는 방법이 채용된다. 가교제로는 특별히 한정되지 않으나, ① 유기과산화물, ② 열에 의하여 효과를 발휘하는 가교제, ③ 빛에 의하여 효과를 발휘하는 가교제 등이 사용된다.

#### ① 유기과산화물

유기과산화물으로는, 예를 들어 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사노퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥사이드류; 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(*t*-부틸퍼옥시)부탄 등의 퍼옥시케탈류; *t*-부틸하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류; 디쿠일퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산-3,  $\alpha,\alpha'$ -비스(*t*-부틸퍼옥시-*m*-이소프로필)벤젠 등의 디알킬퍼옥사이드류; 옥타노일퍼옥사이드, 이소부틸릴퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류; 퍼옥시디카보네이트 등의 퍼옥시아스테르류; 를 들 수 있다. 이들 중에서도, 가교후의 수지 성능면에 있어서 디알킬퍼옥사이드가 바람직하고, 알킬기의 종류는 성형온도에 따라서 변화시키는 것이 좋다.

유기과산화물은 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 유기과산화물의 배합량은 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 100 중량부에 대하여, 통상적으로 0.001 ~ 30 중량부, 바람직하게는 0.01 ~ 25 중량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 중량부의 범위이다. 유기과산화물의 배합량이 이 범위에 있을 때, 가교성 및 가교물의 전기특성, 내약품성, 내수성 등의 특성이 고도로 균형 잡히게 되어 바람직하다.

## ② 열에 의하여 효과를 발휘하는 가교제

열에 의하여 효과를 발휘하는 가교제는, 가열에 의하여 가교반응시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는데, 디아민, 트리아민 또는 그 이상의 지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 방향족 폴리아민비스아지드, 산무수물, 디카르복실산, 다가페놀, 폴리아미드 등을 들 수 있다. 구체적인 예로는, 예를 들어 헥사메틸렌디아민, 트리에틸렌테트라아민, 디에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 등의 지방족 폴리아민; 디아미노시클로헥이것들은 1 종으로 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 가교물의 내열성, 기계강도, 일착성, 유전특성 (저유전율, 저유전지점) 이 우수한 등의 이유에서, 방향족 폴리아민류, 산무수물류, 다가페놀류, 다가알코올류가 바람직하고, 그 중에서도 4,4'-디아미노디페닐메탄 (방향족 폴리아민류), 다가페놀류 등이 특히 바람직하다.

상기 가교제의 배합량은 특별히 제한되지 않으나, 가교반응을 효율적으로 실시하고, 또한 얻어진 가교물의 물성 개선의 도모 및 경제성면 등에서 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 100 중량부에 대하여, 통상적으로 0.001 ~ 30 중량부, 바람직하게는 0.01 ~ 25 중량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 중량부의 범위이다. 가교제의 양이 지나치게 적으면 가교가 일어나기 힘들어 충분한 내열성, 내용제성을 얻을 수 없으며, 지나치게 많으면 가교한 수지의 흡수성, 유전특성 등의 특성이 저하되므로 바람직하지 못하다. 따라서, 배합량이 상기 범위에 있을 때, 이들 특성이 고도로 균형 잡히게 되어 바람직하다.

또한, 필요에 따라서 가교촉진제 (경화촉진제) 를 배합하여 가교반응의 효율을 높일 수도 있다.

경화촉진제로는 피리딘, 벤질디메틸아민, 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 이미다졸류 등의 아민류 등을 들 수 있고, 가교속도를 조정하거나, 가교반응의 효율을 더욱 양호하게 하는 목적에서 가교된다. 경화촉진제의 배합량은 특별히 제한되지 않으나, 열가소성 노르보르넨계 중합체 100 중량부에 대하여 통상적으로 0.1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 1 ~ 20 중량부의 범위에서 사용된다. 효과촉진제의 배합량이 이 범위에 있을 때, 가교밀도와 유전특성, 흡수율 등이 고도로 균형 잡히게 되어 바람직하다. 그 중에서도 이미다졸류가 유전특성이 우수하여 바람직하다.

## ③ 빛에 의하여 효과를 발휘하는 가교제

빛에 의하여 효과를 발휘하는 가교제 (경화제) 는  $\alpha$  선,  $\beta$  선,  $\gamma$  선 등의 자외선, 원자외선, x 선, 전자선 등의 활성광선의 조사에 의하여 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와 반응하고, 가교화합물을 생성하는 광반응성물질이면 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어 방향족 비스아미드화합물, 광아민발생제, 광산발생제 등을 들 수 있다.

방향족 비스아지드화합물의 구체예로는, 4,4'-디아지드칼콘, 2,6-비스(4'-아지드벤잘)시클로헥사노, 2,6-비스(4'-아지드벤잘)4-메틸시클로헥사노, 4,4'-디아지드디페닐술포, 4,4'-디아지드벤조페논, 4,4'-디아지드디페닐, 2,7-디아지드플루오렌, 4,4'-디아지드페닐메탄 등을 대표예로 들 수 있다. 이것들은 1 종류 또는 2 종 이상을 조합해서도 사용할 수 있다.

광아민발생제의 구체예로는, 방향족아민 또는 지방족아민의  $\alpha$ -니트로벤질옥시카르보닐카바메이트, 2,6-디니트로벤질옥시카르보닐카바메이트, 또는  $\alpha,\alpha'$ -디메틸-3,5-디에톡시벤질옥시카르보닐카바메이트체 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 아닐린, 시클로헥실아민, 피페리딘, 헥사메틸렌디아민, 트리에틸렌테트라아민, 1,3-(디아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 페닐렌디아민 등의  $\alpha$ -니트로벤질옥시카르보닐카바메이트체를 들 수 있다. 이것들은 1 종류 또는 2 종류를 조합해서도 사용할 수 있다.

광산발생제는 활성광선을 조사하여 브렌스테드산 또는 루이스산을 생성하는 물질로서, 예를 들어 오늄염, 할로겐화 유기화합물, 퀴논디아지드화합물,  $\alpha,\alpha'$ -비스(술포닐) 디아조메탄계 화합물,  $\alpha$ -카르보닐- $\alpha$ -술포닐-디아조메탄계 화합물, 술포닐화합물, 유기산에스테르화합물, 유기산아미드화합물, 유기산아미드화합물 등을 들 수 있다. 이들 활성광선의 조사에 의하여 해열 (解裂) 하고 산을 생성할 수 있는 화합물은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

기타의 광가교제로는, 예를 들어 벤조인에틸에테르, 벤조인아소부틸에스테르 등의 벤조인알킬에테르계 화합물; 벤조페논, 메틸오르토벤조일벤조에이트, 4,4'-디클로로벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 디벤질, 벤질메틸케탈 등의 벤질계 화합물; 2,2-디에톡시아세트페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 4-이소프로필-2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 1,1-디클로로아세트페논, 2,2-디에톡시아세트페논, 4'-페녹시-2,2-디클로로아세트페논 등의 아세트페논계 화합물; 2-클로로티오키산톤, 2-메틸티오키산톤, 2-이소프로필티오키산톤 등의 티오키산톤계 화합물; 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 나프토퀴논 등의 안트라퀴논계 화합물; 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 4'-도데실-2-히드록시-2-메틸프로피오페논 등의 프로피오페논계 화합물; 옥텐산코발트, 나프텐산코발트, 옥텐산망간, 나프텐산망간 등의 유기산 금속염; 등을 들 수 있다.

이들 광반응성화합물의 배합량은 특별히 제한되지 않으나, 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와의 반응을 효율적으로 행하고, 또한 얻어지는 가교 수지의 물성을 저해하지 않는 점 및 경제성 등의 면에서, 상기 중합체 100 중량부에 대하여 통상적으로 0.001 ~ 30 중량부, 바람직하게는 0.01 ~ 25 중량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 중량부의 범위이다. 광반응성물질의 첨가량이 지나치게 적으면 가교가 일어나기 힘들어 충분한 내열성, 내용제성을 얻을 수 없으며, 지나치게 많으면 가교한 수지의 흡수성, 유전특성 등의 특성이 저하되므로 바람직하지 못하다. 따라서 배합량이 상기 범위에 있을 때, 이들 특성이 고도로 균형 잡히게 되어 바람직하다.

## (2) 가교보조제

본 발명에서는 가교성 및 배합제의 분산성을 더욱 향상시키기 위하여 가교보조제를 사용할 수 있다.

· 가교보조제로는 특별히 한정되지 않으나, 일본 공개특허공보 소 62-34924 호 등에 개시되어 있는 공지의 것일 수 있는데, 예를 들어 퀴논디옥심, 벤조퀴논디옥심, p-니트로소페놀 등의 옥심-니트로소계 가교보조제; N,N-m-페닐렌비스말레이미드 등의 알레이미드계 가교보조제; 디알릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등의 알릴계 가교보조제; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트계 가교보조제; 비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠 등의 비닐계 가교보조제; 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 알릴계 가교보조제 및 메타크릴레이트계 가교보조제가 균일하게 분산시키기 쉬우므로 바람직하다.

가교보조제의 첨가량은 가교제의 종류에 따라서 적절히 선택할 수 있는데, 가교제 1 중량부에 대하여 통상적으로 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.2 ~ 5 중량부이다. 가교보조제의 첨가량은 지나치게 적으면 가교가 일어나기 힘들고, 반대로 첨가량이 지나치게 많으면 가교한 수지의 전기특성, 내열성 등이 저하될 우려가 있다.

### (3) 난연제

난연제는 필수성분은 아니나, 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 조성물을 전자부품용으로 사용하기 위해서는 첨가하는 것이 바람직하다. 난연제로는 특별히 제한되지 않으나, 가교제(경화제)에 따라서 분해, 변성, 변질되지 않는 것이 바람직하다.

할로겐계 난연제로는 염소계 및 브롬계의 여러 가지 난연제를 사용할 수 있으나, 난연화 효과, 성형시의 내열성, 수지에 대한 분산성, 수지의 율성에 대한 영향 등의 면에서 헥사브로모벤젠, 펜타브로모에틸벤젠, 헥사브로모비페닐, 데카브로모디페닐, 헥사브로모디페닐옥사이드, 옥타브로모디페닐옥사이드, 데카브로모디페닐옥사이드, 펜타브로모시클로헥산, 테트라브로모비스페놀A, 및 그 유도체[예를 들어, 테트라브로모비스페놀A-비스(히드록시메틸에테르), 테트라브로모비스페놀A-비스(2,3-디브로모프로필에테르), 테트라브로모비스페놀A-비스(브로모에틸에테르), 테트라브로모비스페놀A-비스(알릴메틸에테르) 등], 테트라브로모비스페놀S, 및 그 유도체[예를 들어, 테트라브로모비스페놀S-비스(히드록시메틸에테르), 테트라브로모비스페놀S-비스(2,3-디브로모프로필에테르) 등], 테트라브로모 우수프탈산, 및 그 유도체[예를 들어, 테트라브로모프탈이미드, 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드 등], 에틸렌비스(5,6-디브로모노르보르넨-2,3-디카복시이미드), 트리스-(2,3-디브로모프로필-1)-이소시아누레이트, 헥사클로로시클로펜타디엔의 딜스-알더반응의 부가물, 트리브로모페닐글리시딜에테르, 트리브로모페닐아크릴레이트, 에틸렌비스트리브로모페닐에테르, 에틸렌비스펜타브로모페닐에테르, 테트라데카브로모디페녹시벤젠, 브롬화폴리스티렌, 브롬화폴리페닐렌옥사이드, 브롬화에폭시 수지, 브롬화폴리카보네이트, 폴리펜타브로모벤질아크릴레이트, 옥타브로모나프탈렌, 헥사브로모시클로데칸, 비스(트리브로모페닐) 푸마르아미드, N-메틸헥사브로로디페닐아민 등을 사용하는 것이 바람직하다.

이 난연제들은 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 난연제의 첨가량은 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 100 중량부에 대하여 통상적으로 3 ~ 150 중량부, 바람직하게는 10 ~ 140 중량부, 특히 바람직하게는 15 ~ 120 중량부이다.

난연제의 난연화효과를 보다 효과적으로 발휘시키기 위한 난연보조제로서, 예를 들어 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 안티몬산나트륨, 삼염화안티몬 등의 안티몬계 난연보조제를 사용할 수 있다. 이 난연보조제들은, 난연제 100 중량부에 대하여 통상적으로 1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 2 ~ 20 중량부의 비율로 사용한다.

### (4) 기타의 폴리머 성분

본 발명에 있어서는 가교성 중합체 조성물에 필요에 따라서 고무질중합체 또는 기타의 열가소성 수지를 배합할 수 있다.

고무질중합체는 유리전이온도가 40 °C 이하인 중합체로서, 통상의 고무상중합체, 및 열가소성 엘라스토머가 함유된다. 고무질중합체의 무니 점도 (ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) 는 사용목적에 따라서 적절히 선택되며 통상적으로 5 ~ 200 이다.

고무상중합체로는, 예를 들어 에틸렌- $\alpha$ -올레핀계 고무질중합체; 에틸렌- $\alpha$ -올레핀-폴리엔 공중합체고무; 에틸렌-메틸메타크릴레이트, 에틸렌-부틸아크릴레이트 등의 에틸렌과 불포화 카복실산에스테르와의 공중합체; 에틸렌-비닐아세테이트 등의 에틸렌과 지방산비닐과의 공중합체; 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산라우릴 등의 아크릴산알킬에스테르의 중합체; 폴리부타디엔, 폴리스브렌, 스티렌-부타디엔 또는 스티렌-이소프렌의 랜덤 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 부타디엔-(메타)아크릴산알킬에스테르 공중합체, 부타디엔-(메타)아크릴산알킬에스테르-아크릴로니트릴 공중합체, 부타디엔-(메타)아크릴산알킬에스테르-아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 등의 디엔계고무; 부틸렌-이소프렌 공중합체 등을 들 수 있다.

열가소성엘라스토머로는, 예를 들어 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 수소화스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 수소화스티렌-이소프렌 블록 공중합체 등의 방향족비닐-공액디엔계 블록 공중합체, 저결정성폴리부타디엔 수지, 에틸렌-프로필렌엘라스토머, 스티렌그래프트에틸렌-프로필렌엘라스토머, 열가소성폴리에스테르엘라스토머, 에틸렌계 아이오노머 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 엘라스토머 중에서, 바람직하게는 수소화스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 수소화스티렌-이소프렌 블록 공중합체 등이고, 구체적으로는 일본 공개특허공보 평 2-133406 호, 일본 공개특허공보 평 2-305814 호, 일본 공개특허공보 평 3-72512 호, 일본 공개특허공보 평 3-74409 호 등에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

기타의 열가소성 수지로는, 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 직쇄형상 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리스티렌, 폴리페닐렌술피드, 폴리페닐렌에테르, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 셀룰로스트리아세테이트 등을 들 수 있다.

이들 고무상 중합체 또는 기타의 열가소성 수지는 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있으나, 그 배합량은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 적절히 선택할 수 있다.

### (5) 기타의 배합제

본 발명의 가교성 중합체 조성물에는, 필요에 따라서 내열안정제, 내후안정제, 레벨링제, 대전방지제, 슬립제, 안티블로킹제, 흐림방지제, 활제, 염료, 안료, 천연유, 합성유, 왁스, 유기 또는 무기의 충전제 등의 기타의 배합제를 적정량 첨가할 수 있다.

구체적으로는, 예를 들어 테트라키스[메틸렌-3(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄,  $\beta$ -(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산알킬에스테르, 2,2'-옥자미드비스[에틸-3(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등의 페놀계 산화방지제, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 안정제; 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 12-히드록시스테아르산칼슘 등의 지방산금속염; 글리세린모노스테아레이트, 글리세린모노라우레이트, 글리세린디스테아레이트, 펜타에리스리톨모노스테아레이트, 펜타에리스리톨디스테아레이트, 펜타에리스리톨트리스테아레이트 등의 다가알코올지방산에스테르; 합성하이드로탈사이트; 아민계의 대전방지제; 볼소계 노리온 계면활성제, 특수아크릴 수지계 레벨링제, 실리콘계 레벨링제 등 도료용 레벨링제; 실란커플링제, 티타네이트커플링제, 알루미늄계 커플링제, 지르코알루미늄에이트커플링제 등의 커플링제; 가스제; 안료 또는 염료 등의 착색제; 등을 들 수 있다.

유기 또는 무기의 충전제로는, 예를 들어 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화티탄, 산화마그네슘, 경석분, 경석바분, 영기성 탄산마그네슘, 도로마이트, 황산칼슘, 티탄산칼슘, 황산바륨, 아황산칼슘, 달크, 클레이, 마이카, 아스베스토, 유리섬유, 유리플레이크, 유리비스, 규산칼슘, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 그래파이트, 알루미늄분, 황화물리브덴, 붕소섬유, 탄화규소섬유, 폴리에틸렌섬유, 폴리프로필렌섬유, 폴리에스테르섬유, 폴리아미드섬유 등을 예시할 수 있다.

#### (6) 용매

본 발명에서는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 용매에 용해시켜 프레프레그용의 합침용 용액을 조제하거나, 용액유연법으로 시트(필름)를 제작하거나, 도포법으로 피막을 형성할 수 있다.

용매를 사용하여 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체를 용해시키는 경우에는, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족탄화수소; *n*-펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족탄화수소, 시클로헥산 등의 지환식탄화수소; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소; 등을 들 수 있다.

용매는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체, 및 필요에 따라서 배합하는 각 성분을 균일하게 용해 내지는 운산하기에 충분한 양비로 사용한다. 통상적으로 고형분농도가 1 ~ 80 중량 %, 바람직하게는 5 ~ 60 중량 %, 보다 바람직하게는 10 ~ 50 중량 % 가 되도록 조정된다.

#### 절연재료

본 발명의 예폭시기 함유 노르보르넨계 중합체 및 가교성 중합체 조성물은 절연재료로서 특히 유용하고, 무가교형의 성형체 또는 광가교형의 성형체 등으로서 사용할 수 있다.

#### [열가교형 성형체]

본 발명의 가교성 중합체 조성물은 각종 성형체로서 사용할 수 있다. 가교성 중합체 조성물을 성형하는 방법은 성형도중에서의 가교에 의하여 성형성이 악화되지 않도록 용매에 용해하여 성형하거나, 가교하지 않는 온도, 또는 가교속도가 충분히 낮은 속도로 용해하여 성형한다. 구체적으로는, 용매에 용해한 가교성 중합체 조성물을 유연시켜 용매를 제거하여 시트형상(시트 또는 필름)으로 성형하거나 기재에 함침시켜 성형한다.

#### (1) 프레프레그

본 발명의 가교성 중합체 조성물의 성형체의 구체예의 하나로서 프레프레그를 들 수 있다. 프레프레그는 톨루엔, 시클로헥산, 크실렌 등의 용매 중에 가교성 중합체 조성물 및 각종 배합제를 균일하게 용해 내지는 운산시키고, 이어서 보강 기재를 함침시킨 후에 건조시켜 용매를 제거함으로써 제조된다. 프레프레그는 50 ~ 500  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 하는 것이 바람직하다.

용매로는 상기와 같은 것을 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 고형분농도가 통상적으로 1 ~ 80 중량 %, 바람직하게는 5 ~ 60 중량 %, 보다 바람직하게는 10 ~ 50 중량 % 가 되도록 조정된다.

보강 기재로는, 예를 들어 종이기재(린더지, 그래프트지 등), 유리기재(유리글로스, 유리매트, 유리페이퍼췌츠파이버 등) 및 합성 수지섬유기재(폴리에스테르섬유, 아라미드섬유 등)를 사용할 수 있다. 이들 보강 기재는 실란커플링제 등의 처리제로 표면처리되어 있을 수도 있다. 이들 보강 기재는 각각 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

보강 기재에 대한 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 양은, 사용목적에 따라서 적절히 선택할 수 있는데, 보강 기재에 대하여 통상적으로 1 ~ 90 중량 %, 바람직하게는 10 ~ 60 중량 % 의 범위이다.

#### (2) 시트

본 발명의 가교성 중합체 조성물의 성형체의 구체예의 하나로는 시트를 들 수 있다. 시트를 제작하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 일반적으로는 캐스팅법이 사용된다. 예를 들어, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산 등의 용매 중에, 본 발명의 가교성 중합체 조성물을 고형분농도 5 ~ 50 중량 % 정도가 되도록 용해, 분산시키고, 평활면을 가지는 지지체상에 유연 또는 도포하여 건조 등으로 용제를 제거한 후, 지지체에서 박리시켜 시트를 얻는다. 건조에 의하여 용매를 제거하는 경우에는 급속한 건조에 의하여 발포되지 않는 방법을 선택하는 것이 바람직하데, 예를 들어 저온일수록 용매를 휘발시킨 후, 온도를 올려서 용매를 충분히 휘발시키도록 하면 된다.

평활면을 가지는 지지체로는 거울면처리한 금속판 또는 수지제의 캐리어필름 등을 사용할 수 있다. 수지제의 캐리어필름을 사용할 경우, 캐리어필름 소재의 내용제성, 내열성에 주의하면서, 사용할 용매 또는 건조조건을 결정한다.

캐스팅법에 의하여 얻어지는 시트는 일반적으로 10  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm 정도의 두께를 가진다. 이들 시트는 가교함으로써 층간절연막, 방습층, 형질용 필름 등으로서 사용할 수 있다. 또한, 다음에 기재하는 적층체의 제조에 사용할 수도 있다.

#### (3) 적층체



본 발명의 가교성 중합체 조성물의 성형체의 구체예의 하나로서 적층판 등의 적층체를 들 수 있다. 적층체의 구체예로는, 전술한 프레프레그 및/또는 미가교의 시트를 적층시키고 가열압축 성형하여 가교·열융착시킴으로써 필요한 두께로 한 것이다. 적층판을 회로 기판으로 사용하는 경우에는, 예를 들어 금속박 등으로 이루어지는 배선용 도전층을 적층하거나, 표면의 에칭처리 등에 의하여 회로를 형성한다. 배선용 도전층은 완성품인 적층판의 외부표면에 적층할 뿐만 아니라, 목적 등에 따라서는 적층판의 내부에 적층되어 있을 수도 있다. 에칭처리 등의 이차 가공시의 횡방지를 위해서는 상하의 대상에 조합시켜 적층하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 겹쳐진 프레프레그 및/또는 시트의 표면을, 사용한 노르보르네게 수지에 맞는 열융착온도 이상, 통상적으로 150 ~ 300 °C 온도로 가열하고, 30 ~ 80 kgf/cm<sup>2</sup> 정도로 가열하여 각층간에 가교·열융착시켜 적층판을 얻는다.

이들 절연층 또는 기재에 금속을 적용하는 기타의 방법은 증착, 전기도금, 스퍼터, 이온메이커, 분무 및 레이어드링이다. 일반적으로 사용되는 금속은 구리, 니켈, 주석, 은, 금, 알루미늄, 백금, 티탄, 아연 및 크롬 등을 들 수 있다. 배선기판에서는, 구리가 가장 흔히 사용되고 있다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물로 이루어지는 성형체는 단독으로 또는 적층시켜 일정 온도 이상으로 가열하여 가교시킴으로써 가교성형체로 할 수 있다.

가교에 의하여 가교시키는 경우 (열가교제 사용) 의 온도는 주로 유기과산화물과 가교보조제의 조합에 의하여 결정되나, 통상적으로 80 ~ 350 °C, 바람직하게는 120 ~ 300 °C, 보다 바람직하게는 150 ~ 250 °C 의 온도로 가열함으로써 가교한다. 또한, 가교시간은 유기과산화물의 반감기의 4 배 정도로 하는 것이 바람직하나, 통상적으로 5 ~ 120 분, 바람직하게는 10 ~ 90 분, 더욱 바람직하게는 20 ~ 60 분이다. 가교성형체로는, 예를 들어 적층판, 회로 기판, 다층배선적층체, 방습층 성형용 필름 등을 들 수 있다.

#### [광가교성형체]

노광에 의하여 가교시키는 경우 (광가교제를 사용하는 경우) 의 조건을 다음에서 설명하기로 한다.

가교성형체의 바람직한 예로는, 이하에서 다층배선구조의 적층체를 설명하기로 한다. 이 경우의 가교제의 종류는 특별한 한정은 없으나, 보다 고밀도화하는 경우에는 광가교제의 배합이 바람직하다.

다층배선구조의 적층체는 패턴이 형성된 배선층 (하층) 을 가지는 기판상에 본 발명의 가교성 중합체 조성물을 도포, 건조시키고, 막 (절연층) 을 형성한 후에 소정의 포토마스크를 통하여 노광하며, 현상액으로 용해제거함으로써 비어홀을 형성한 후, 다시 그 위에 배선층 (상층) 을 형성한다. 또한, 절연층과 배선층의 형성을 반복하여, 더욱 다층구조로 할 수 있다.

(a) 패턴이 형성된 배선층을 가지는 기판으로는, 예를 들어 세라믹 또는 실리콘웨이퍼기판의 표면을 스퍼터크리닝한 후, 기판의 적어도 일면에 알루미늄을 스퍼터법으로 4 μm 정도까지로 만들고, 다시 그 위에 크롬을 0.15 μm 정도의 두께로 연속제막하여 부동태막을 형성하며, 계속하여 크롬과 알루미늄을 선택에칭하여 제 1 의 금속 배선을 형성한 것을 사용할 수 있다.

(b) 다음으로, 본 발명의 가교성 중합체 조성물의 용액을, 상기 패턴 형성된 배선층을 가지는 기판상에 스핀코트법 또는 캐스팅법으로 도포하고, 90 ~ 100 °C 정도에서 60 초 ~ 10 분 정도 프리베이킹하여 3 ~ 20 μm 의 제 1 의 절연층을 형성한다.

(c) 절연층의 비어홀의 형성은, 상기 가교성 중합체 조성물이 열에 의하여 가교되는 가교제로 사용하는 경우에는, 질소분위기하에서 250 °C 이상에서 3 시간 동안 경화 (cure) 하여 완전히 경화시킨 후, 엑시머레이저 등으로 직경 10 ~ 50 μm 의 비어홀을 형성한다. 또한, 상기 가교성 중합체 조성물이 광가교제를 배합하고 있는 경우에는, 포토마스크를 사용하여 파장 365 nm 의 자외선을 1 ~ 50 mJ/cm<sup>2</sup> 의 조건으로 조사한 후, 톨루엔 등의 유기용매를 사용하여 현상함으로써 직경 10 ~ 50 μm 의 비어홀을 형성하고, 다시 질소분위기하에서 250 °C 이상 3 시간 동안 가열 경화시킨다.

(d) 상층의 배선층의 형성은, 비어홀이 형성된 절연층상에 상기 (a) 와 동일한 방법으로 제 2 의 금속층을 형성하고, 20 ~ 50 μm 의 도체폭 및 도체간격을 가지는 제 2 의 금속 배선층을 형성한다.

이하에서, (b) - (d) 의 조작을 반복함으로써 3 ~ 복수 층의 층간절연막층을 형성할 수 있게 된다. 이 다층배선구조의 적층체들은 멀티칩모듈 (MCM) 또는 빌드업기판 등으로서 사용된다.

#### (4) 가교성형물

본 발명의 가교성형물으로는 적층판, 회로 기판, 층간절연막, 방습층성형용필름 등을 예시할 수 있다. 본 발명의 가교성형체는 통상적으로 흡수율이 0.03 % 이하, 1 MHz 에서의 유전율 및 유전정점이 각각 2.0 ~ 4.0 과 0.005 ~ 0.0005 이고, 종래의 열경화성 수지제 성형체에 비하여 내습성 또는 전기특성 등이 우수하다. 본 발명의 가교성형체의 내열성은, 종래의 열경화성 수지제 성형종과 동일하고, 구리박을 적층시킨 적층판에 260 °C 의 팽압을 30 초 동안 접촉시키거나 또는 300 °C 의 팽압을 1 분 동안 접촉시켜도, 구리박 등의 금속층의 박리 또는 부풀어오름의 발생 등의 이상은 확인되지 않는다. 나아가, 본 발명의 가교성형체는 구리박과의 박리강도가 통상적으로 1.4 ~ 2.7 kg/cm<sup>2</sup> 정도로 우수하고, 종래의 열가소성 노르보르네게 수지에 비하여 훨씬 개선되어 있다. 이러한 정들에서, 본 발명의 가교성형체인 적층판은 회로 기판으로서 바람직한 것이다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물을 열가소성 수지로서 성형한 성형물의 경우에는 커넥터, 플레어, 콘덴서 등의 전자부품; 트랜지스터 또는 IC, LSI 등 반도체소자의 사출성형봉지부품 등의 전자부품에 광학렌즈 거울통, 플리건거울, Fθ거울 등의 부품으로서 유효하다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물을 유기용매에 용해시킨 상태에서 사용하는 경우에는, 반도체소자 등의 포팅, 중형용봉지재료 등의 용도에 유효하다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물을 트랜스퍼 성형재료로 사용하는 경우에는, 반도체소자의 패키지 (봉지) 재료 등으로서 유효하다.

본 발명의 가교성 중합체 조성물은, 필름 또는 막의 형태로서 사용할 수 있다. 필름으로 사용하는 경우에는, ① 가교성 중합체 조성물을 유기용매에 용해시킨 상태의 것을, 미리 캐스트법 등에 의하여 필름에 형성하여 사용하는 경우, ② 용액을 코팅한 후에 용매를 제거하여 오버코팅막으로 사용하는 경우가 있다. 구체적으로는, 예를 들어 적층판의 절연시트, 층간절연막, 반도체소자의 액형상 봉지재료, 오버코팅재료 등으로서 유용하다.

## 실시에

이하에서, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다. 또한, 물성의 측정법은 다음과 같다.

- (1) 유리전이온도는, 시차주사열량법 (DSC 법) 에 의하여 측정하였다.
- (2) 분자량은 특별한 언급이 없는 한, 틀루엔을 용매로 하는 겔·퍼미에이션·크로마토그래피 (GPC) 에 의한 폴리스티렌치환치로 측정하였다.
- (3) 주쇄 및 측쇄의 수소첨가율은  $^1\text{H-NMR}$  으로 측정하였다.
- (4) 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물의 변성잔기 전체 몰수는  $^1\text{H-NMR}$  으로 측정하고, 그라프트 변성율을 상기 식에 의하여 산출하였다.
- (5) 난연성은 미국 UL-94 시험규격에 따라서 측정하였다.
- (6) 유전율 및 유전정점은 JIS K6911 에 따라서 1 MHz 로 측정하였다.
- (7) 구리박 박리강도는 수지적층체에서 폭 20 mm, 길이 100 mm 의 시험편을 꺼내고, 구리박면에 폭 10 mm 의 평행을 이루는 칼집을 낸 후, 인장시험기로 면에 대하여 수직 방향으로 50 mm/분의 속도로 구리박을 연속박리하고, 그 때의 응력 최저치를 나타내었다.
- (8) 밀착성은 JIS K5400 에 따라서 5 번째 박리강도를 시험하고 평가하였다.
- (9) 내구성은 90 °C, 95 % 상대습도의 조건에서 1000 시간 동안 방치하고, 부풀어오름 등의 외관 이상 및 구리의 부식이나 변색 등을 관찰하였다.
- (10) 내열성은 300 °C 의 땀남을 1 분 동안 접촉시킨 후 외관을 관찰하고, 하기의 기준으로 판단하였다.

양호 : 박리나 부풀어오름이 없는 것,

불량 : 박리나 부풀어오름이 있는 것.

### [실시예 1]

질소로 치환된 1 ℓ 의 중합기에, 테트라시클로[4.40.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> 2H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub> 의 시클로헥산용액, 및 에틸알루미늄세스퀴클로라이드[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub> Cl 배출된 중합액에 이소프로필알코올을 소량 첨가하여 중합을 정지하고, 그 후에 물 1 ℓ 에 대하여 질은 염산 5 mL 를 첨가한 수용액과 중합액을 1 대 1 의 비율로 호모게니저를 사용하여 강한 교반하에서 접촉시키고, 측매잔사를 수상 (水相) 으로 이행시켰다. 상기 혼합액을 정지하고 수상을 제거한 후, 다시 증류수로 2 회에 걸쳐 물로 세정하여 중합액을 정제분리하였다.

이 중합액을 3 ℓ 의 아세톤 중에 주입하여 석출시키고 여과분리하여 회수하였다. 회수된 수지를 100 °C, 1 Torr 이하에서 48 시간 동안 건조시켰다.

얻어진 폴리머 50 중량부에 대하여, 알릴글리시딜에테르 100 중량부, 디쿠밀퍼옥시드 10 중량부, tert-부틸벤젠 120 중량부를 혼합하고, 오토 클레이브 중에서 150 °C, 3 시간 동안 반응시킨 후, 반응액을 상기와 동일하게 하여 용고, 건조시킴으로써 에폭시 변성 폴리머 (A) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [실시예 2]

수소공급속도를 1.5 ℓ/Hr 에서 2.5 ℓ/Hr 로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 에폭시 변성 폴리머 (B) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [실시예 3]

알릴글리시딜에테르를 무수말레산으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 무수말레산 변성 폴리머 (C) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [실시예 4]

수소공급속도를 1.5 ℓ/Hr 에서 2.5 ℓ/Hr 로, 알릴글리시딜에테르를 무수말레산으로 각각 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 무수말레산 변성 폴리머 (D) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [비교예 1]

실시예 1 과 동일하게 하여 미변성의 수소첨가물을 합성하고, 폴리머 (E) 로 하였다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [비교예 2]

알릴글리시딜에테르 100 중량부를 15 중량부로, 디쿠밀퍼옥시드 10 중량부를 1.0 중량부로 각각 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 에폭시 변성 폴리머 (F) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [비교예 3]

알릴글리시딜에테르 100 중량부를 무수말레산 15 중량부로, 디쿠밀퍼옥시드 10 중량부를 1.0 중량부로 각각 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 무수말레산 변성 폴리머 (G) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

### [비교예 4]



수소공급속도를 1.5 l/Hr 에서 0.5 l/Hr 로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 미변성의 폴리머 (H) 를 얻었다. 합성결과를 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

4		폴리머조성(몰%)	중합 방식	Tg (℃)	분자량		변성기	변성율(%)	Tg (℃)	변성후분자량		코드 No
					Mn×10	Mw×10 <sup>4</sup>				Mn×10	Mw×10 <sup>4</sup>	
실 시 예	1	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	135	1.52	3.56	에폭시	18	159	1.22	2.67	A
	2	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	127	0.77	1.46	에폭시	23	160	0.67	1.28	B
	3	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	135	1.52	3.56	말레산	19	155	1.05	3.32	C
	4	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	127	0.77	1.46	말레산	22	154	1.13	3.53	D
비 교 예	1	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	135	1.52	3.56	-	-	-	-	-	E
	2	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	135	1.52	3.56	에폭시	2	141	1.49	3.33	F
	3	TCD/에틸렌 (38/62)	부가	135	1.52	3.56	말레산	5	139	1.41	3.46	G
	4	TCD/에틸렌 (37/63)	부가	140	4.71	8.33	-	-	-	-	-	H

[실시예 5 ~ 8]

실시예 1 ~ 4 에서 얻은 각각의 변성 폴리머와, 각종 성분을 표 2 에 나타낸 조성으로 배합하고, 각각 고형분의 농도가 50 ~ 60 중량 % 가 되도록, 톨루엔에 용해하여 니스로 하였다. 이들 용액을 30 분 동안 정치한 후의 용액의 균일성을 육안으로 평가하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

#### 용액의 균일성

○ : 완전히 균일하다.

× : 상분리되어 있다.

이들 용액에, 폭 10 cm, 길이 10 cm, 두께 약 0.5 mm 의 E 유리크로스를 10 초 동안 침지시킨 후에 천천히 들어올려 1 분 동안 방치하였다. 얻어진 수지함침 유리크로스의 고형분만을 다시 톨루엔에 용해하고, 대량의 이소프로필알세데이트에 주입하여 변성중합체분을 응고, 여과분리하여 회수하였다. 한편, 여과분리한 액체를 대량의 메탄올에 주입하고 상기와 동일하게 하여 난연제분을 회수하였다.

이것들을 70 °C × 1 Torr 으로 48 시간 동안 건조시켜 각각의 중량을 측정하였다. 이 때의 두 성분의 중량비와, 니스상태에서의 두 성분의 중량비의 차이를 토대로 하여, 함침의 균일성을 이하의 기준으로 평가하였다.

#### 함침의 균일성

◎ : 중량비의 차가 2 % 미만,

○ : 중량비의 차가 2 % 이상 5 % 미만,

△ : 중량비의 차가 5 % 이상 10 % 미만,

× : 중량비의 차가 10 % 이상.

더욱, 상기 각 용액에 E 유리크로스를 10 초 동안 침지시켜 함침하고, 그후 에어오븐 중에서 건조시켜 경화성복합재료 (프레프레그) 를 제작하였다. 프레프레그 중의 기재의 중량은, 프레프레그의 중량에 대하여 40 % 로 하였다. 성형 후의 두께가 0.8 mm 가 되도록 상기 프레프레그를 필요에 따라서 복수 장을 중첩시키고, 그 양면에 두께 35 μm 의 구리박을 놓아 열프레스성형기로 성형경화시켜 수지적층체를 얻었다.

이렇게 하여 얻어진 수지적층체의 각종 물성을 측정한 바, 어떠한 수지적층체도 양호한 유전율, 구리박리강도를 나타내고 난연성이 V-O 이었다.

[비교예 5 ~ 8]

실시예 1 ~ 4 에서 얻어진 각 변성 폴리머 대신에, 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 각 변성 또는 미변성의 폴리머를 사용한 것 이외에는, 실시예 5 ~ 8 과 동일하게 하여 실시하였다. 합성결과를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

		폴리머 (부)	과산화 물(부)	가교보조 제(부)	난연제 (부)	경화제 (부)	고형분 농도 (부)	균일성		유전율 (ε)	구리박리 강도 (kg/cm <sup>2</sup> )
								용액	항침		
실 시 예	5	A(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	50	○	◎	3.00	1.8
	6	B(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	60	○	◎	3.05	2.2
	7	C(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	50	○	◎	3.15	2.2
	8	D(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	60	○	◎	3.05	2.2
비 교 예	5	E(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	50	○	◎	2.90	0.6
	6	F(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	60	○	◎	2.92	1.0
	7	G(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	50	○	◎	2.95	1.0
	8	H(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	이미다졸(1)	30	x	x	-	-

(각주) 과산화물 : a = 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3

가교보조제 : TAIC = 트리알릴이소시아누레이트

난연제 : b = 아사히치바사 제조, 브롬화비스페놀 A 형 에폭시 수지 (AER 8010 ; Br 함유량 = 5 중량 %)

경화제 : 이미다졸 = 2-에틸-4-메틸이미다졸

표 2 에서, 본 발명에 (실시예 5 ~ 8) 는 고형분농도를 50 ~ 60 중량 % 로 해도, 가교제, 가교보조제, 난연제, 경화제 등의 배합재를 균일하게 분산시킬 수 있고, 나아가 얻어진 성형체는 유전율이 우수하며 또한 구리박과의 박리강도도 우수하다는 것을 알 수 있다. 이에 대하여, 미변성 폴리머 및 변성율이 작은 변성 폴리머는 구리박과의 박리강도가 불충분하다는 것을 알 수 있다. 또한, 미변성이면서 고분자량의 폴리머 (H) 를 사용하면, 배합재를 균일하게 분산시킬 수 없고 항침성도 나쁘다 (비교예 8).

#### [ 실시예 9 ]

질소로 치환된 내용적 300 ml 의 유리제 용기에, 디클로로비스(벤조니트릴) 파라핀 500 mg 과 2-노르보르넨 (이하, NB 로 약기함) 75 ml 를 첨가하여, 90 °C 에서 4 시간 동안 중합반응을 실시하였다. 반응종료 후, 반응혼합물을 다량의 메탄올 중에 주입하여 폴리머를 석출시키고, 여과분리 세정한 후 감압건조시킴으로써 42 g 의 폴리머 (Mn = 5,600, Tg = 267 °C) 를 얻었다.

얻어진 폴리머 50 중량부, 5,6-에폭시-1-헥센 15 중량부, 및 디쿠밀퍼옥시드 3 중량부를 시클로헥산 120 중량부 중에 용해하고, 오토클레이브 중에서 150 °C 에서 5 시간 동안 반응시켰다. 얻어진 반응혼합물을 240 중량부의 이소프로필알코올 중에 주입하여 반응생성물을 응고시키고, 이어서 100 °C 에서 20 시간 동안 진공건조시켜 에폭시 변성 노르보르넨계 중합체 (I) 50 중량부를 얻었다.

이 변성 폴리머 (I) 의 Mn 은 6,100 이고, Tg 는 267 °C 이었다. 변성 폴리머 (I) 의 <sup>1</sup>H-NMR 로 측정된 에폭시기 함유율 (변성율) 은 폴리머의 반복구조단위당으로 5.5 몰 % 이었다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

#### [ 실시예 10 ]

질소로 치환된 내용적 300 ml 의 유리제 용기에, 톨루엔 75 ml 와 메틸알루미늄옥산 2 mmol 및 염화파라핀 0.1 mmol 을 첨가하고, 이어서 테트라시클로도데센 (이하, TCD 로 약기함) 30 ml 를 첨가하여, 80 °C 에서 4 시간 동안 중합반응을 실시하였다. 반응종료 후, 반응혼합물을 다량의 메탄올 중에 주입하여 폴리머를 석출시키고 여과분리 세정한 후 감압건조시킴으로써, 8.5 g 의 폴리머 (Mn = 2,100, Tg = 340 °C) 를 얻었다.

얻어진 폴리머 50 중량부, 5,6-에폭시-1-헥센 15 중량부 및 디쿠밀퍼옥시드 3 중량부를 시클로헥산 120 중량부 중에 용해하고, 오토클레이브 중에서 150 °C 에서 6 시간 동안 반응시켰다. 얻어진 반응생성물 용액을 240 중량부의 이소프로필알코올 중에 주입하여 반응생성물을 응고시키고, 이어서 100 °C 에서 20 시간 동안 진공건조시켜 에폭시 변성 노르보르넨계 중합체 (J) 50 중량부를 얻었다. 이 변성 폴리머 (J) 의 Mn 은 21,900 이고, Tg 는 342 °C 이었다. 이 변성 폴리머 (J) 의 <sup>1</sup>H-NMR 으로 측정된 에폭시기 함유율은 폴리머의 반복구조단위당으로 12.8 몰 % 이었다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

#### [ 실시예 11 ]

미국특허 제 5,468,819 호에 기재된 공지의 방법에 따라서, 2-노르보르넨 (NB) 과 5-데실-2-노르보르넨 (이하, DNB 로 약기함) 의 부가공중합체 (폴리스티렌 환산으로 수평균 분자량 (Mn) = 69,200, 중량평균 분자량 (Mw) = 132,100, 모노머조성비 (NB/DNB) = 76/24 (몰비), Tg = 260 °C) 를 얻었다.

얻어진 폴리머 50 중량부, 5,6-에폭시-1-헥센 10 중량부, 및 디쿠밀퍼옥시드 1.0 중량부를 t-부틸벤젠 100 중량부에 용해시키고, 140 °C 에서 6 시간 동안 반응시켰다. 얻어진 반응생성물 용액을 300 중량부의 메탄올 중에 주입하여 반응생성물을 응고시켰다. 응고물을 100 °C 에서 20 시간 동안 진공건조시켜 에폭시 변성 노르보르넨계 중합체 (K) 를 얻었다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

#### [ 실시예 12 ]

5,6-에폭시-1-헥센 15 중량부를 무수말레산 15 중량부로 바꾼 것 이외에는 실시예 9 와 동일하게 하여, 무수말레산 변성 폴리머 (L) 를 얻었다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

#### [ 실시예 13 ]

실시예 11 과 동일한 방법으로, 2-노르보르넨 (NB) 과 5-헥실-2-노르보르넨 (이하, HNB 로 약기함) 과 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (이하, ENB 로 약기함) 의 부가공중합체 (폴리스티렌 환산으로 수평균 분자량 (Mn) = 71,100, 중량평균 분자량 (Mw) = 107,000, 모노머조성비 (NB/HNB/ENB) = 74/23/3 (몰비), Tg = 323 °C) 를 얻었다.

얻어진 폴리머 50 중량부, 5,6-에폭시-1-헥센 15 중량부, 및 디쿠일퍼옥시드 1.0 중량부를 t-부틸벤젠 100 중량부에 용해하고, 140 °C 에서 6 시간 동안 반응시켰다. 얻어진 반응생성물 용액을 300 중량부의 메탄을 중에 주입하여 반응생성물을 응고시켰다. 응고물을 100 °C 에서 20 시간 동안 진공건조시켜 에폭시 변성 노르보르넨계 중합체 (M) 를 얻었다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

## [비교예 9]

질소로 치환된 내용적 1 ℓ 의 오토클레이브에 톨루엔 360 mL, 계속하여 NB 100 g 과 메탈알루미늄옥산 3.6 mmol 을 첨가한 후, 1 kg/cm<sup>2</sup> 의 에틸렌가스를 주입하였다. 디메탈실릴렌비스(t-부틸아미드)티타늄디클로라이드를 0.1 mmol 함유하는 에틸렌용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 에틸렌압을 1 kg/cm<sup>2</sup> 으로 유지하고, 20 °C 에서 1 시간 동안 반응시킨 후, 다량의 메탄을 중에 주입하여 폴리머를 석출시키고, 여과분리 세정한 후 강압건조시켜서 35 g 의 폴리머 (NB 조성 56 mol %, Mn = 48,200, Tg = 148 °C) 를 얻었다. 이 얻어진 폴리머를 폴리머 (O) 라고 한다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

## [비교예 10]

질소로 치환된 내용적 1 ℓ 의 오토클레이브에 톨루엔 400 mL, 계속하여 TCD 100 g 과 메탈알루미늄옥산 4.0 mmol 을 첨가한 후, 에틸렌가스를 주입하여 에틸렌압을 2 kg/cm<sup>2</sup> 로 유지하였다. 이소프로필렌-(1-인데닐)-시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 0.040 mmol 을 함유하는 톨루엔용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 70 °C 에서 1 시간 동안 반응시킨 후, 반응혼합물을 다량의 메탄을 중에 주입하여 폴리머를 석출시키고, 여과분리 세정한 후 강압건조시켜서 18 g 의 폴리머 (TCD 조성 = 45 mol %, Mn = 46,200, Tg = 148 °C) 를 얻었다.

얻어진 폴리머 50 중량부, 5,6-에폭시-1-헥센 6 중량부 및 디쿠일퍼옥시드 1.5 중량부를 시클로헥산 120 중량부 중에 용해하여, 오토클레이브 중에서 150 °C 에서 3 시간 동안 반응시켰다. 얻어진 반응생성물 용액을 240 중량부의 이소프로필알코올 중에 주입하여 반응생성물을 응고시키고, 이어서 100 °C 에서 20 시간 동안 진공건조시켜 변성 폴리머 (P) 50 중량부를 얻었다. 이 변성 폴리머 (P) 의 Mn 은 47,100 이고, Tg 는 148 °C 이었다. 이 변성 폴리머 (P) 의 <sup>1</sup>H-NMR 로 측정된 에폭시기 함유율은 폴리머의 반복구조단위당으로 1.2 몰 % 이었다. 합성결과를 표 3 에 나타내었다.

## [비교예 11]

질소로 치환된 내용적 300 mL 의 유리제 용기에 톨루엔 100 mL 와 메탈알루미늄옥산 6 mmol 및 염화파라듐 0.3 mmol 을 첨가하였다. 이어서, 5-비닐-2-노르보르넨 15 mL 를 첨가한 후, 80 °C 에서 24 시간 동안 중합반응시켰다. 반응종료 후, 다량의 메탄을 중에 주입하여 폴리머를 석출시키고, 여과분리한 후 강압건조시켜서 2.8 g 의 폴리머 (Mn = 45,000, Tg = 135 °C) 를 얻었다.

얻어진 폴리머 50 중량부를 크실렌 100 중량부에 130 °C 에서 용해시키고, t-부틸히드로퍼옥시드 2 중량부와 헥사카르보닐몰리브덴 0.15 중량부를 첨가하여 1 시간 동안 반응시켰다. 얻어진 반응생성물 용액을 메탄을 중에 주입하여 폴리머를 석출시키고, 여과분리한 후에 강압건조시켜서 변성 폴리머 (Q) 50 중량부를 얻었다. 이 변성 폴리머 (Q) 의 Mn 은 48,200 이고, Tg 는 246 °C 이었다.

이 변성 폴리머 (Q) 의 <sup>1</sup>H-NMR 로 측정된 탄소-탄소 불포화결합의 에폭시기 전환율은 85 % 이고, 폴리머의 반복구조단위당의 에폭시기 함유율은 85 몰 % 로서 탄소-탄소 이중결합의 잔존율은 15 몰 % 이었다.

[표 3]

	4	폴리머조성 (몰%)	중합 방법	Tg (°C)	분자량 Mn×10	변성기	변성율 (%)	Tg (°C)	변성후 분자량 Mn×10	코드No
실 시 예	9	NB(100)	부가	267	0.56	에폭시	5.5	267	0.61	I
	10	TCD(100)	부가	340	2.10	에폭시	12.8	342	2.19	J
	11	NB/DNB(76/24)	부가	260	6.92	에폭시	9.0	263	7.40	K
	12	NB(100)	부가	267	0.56	알레산	10.0	269	0.68	L
	13	NB/HNB/ENB (74/23/3)	부가	323	7.11	에폭시	11.0	327	7.53	M
비 교 예	9	NB/에틸렌 (56/44)	부가	148	4.82	-	-	-	-	O
	10	TCD/에틸렌 (45/55)	부가	148	4.62	에폭시	1.2	148	4.71	P
	11	VNB(100)	부가	135	4.50	에폭시	85(*1)	246	4.82	Q

(각주)

(\*1) 탄소-탄소 이중결합의 에폭시화에 의한 변성

[실시예 14~ 18]

실시예 9 ~ 13 에서 얻어진 각 변성 폴리머 30 중량부와 4,4'-비스아지드벤잘(4-메틸)시클로헥사논 1.2 중량부를 크실렌 100 중량부 중에 용해시켰다. 각 용액은 침전을 일으키지 않고, 균일한 용액이 되었다.

다음으로, 이 균일 용액을 4000 옴스트롬 두께의 SiO<sub>2</sub> 막상에 알루미늄배선을 형성한 실리콘웨어상에 스펀코팅법으로 도포하고, 90 °C 에서 60 초 동안 프리베이크하여 알루미늄배선상에 두께 3.3 μm 의 도막을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 각 샘플을 질소하에서 250 °C, 3 시간 동안 경화시키고, 약두께 3 μm 의 오버코팅막을 형성하여 유전율, 유전정접, 일착성, 팽창 내열성, 내구성 (내열성 및 내습성) 을 평가하였다. 그 결과를 표 4 에 나타내었다.

[비교예 12]

비교예 9 에서 얻어진 폴리머 50 중량부를 크실렌 100 중량부에 용해시킨 후, t-부틸하이드로퍼옥시드 2 중량부와 트리알릴이소시아누레이트 0.5 중량부를 첨가하여 무색투명한 균일 용액을 얻었다.

다음으로, 이 균일 용액을 4000 옹스트롬 두께의 SiO<sub>2</sub> 막상에 알루미늄배선을 형성한 실리콘웨어상에 스프인코팅법으로 도포하고, 90 °C 에서 6 0 초 동안 프리베이크하여 알루미늄배선상에 두께 3.3 μm 의 도막을 얻었다. 이 샘플을 질소하에서 250 °C, 3 시간 동안 가열하고 경화시키고, 막두께 3 μm 의 오버코팅막을 형성하여 유전율, 유전정점, 밀착성, 팽남 내열성, 내구성을 평가하였다. 그 결과를 표 4 에 나타내었다.

[비교예 13]

비교예 10 에서 얻어진 폴리머를 사용하여 비교예 12 와 동일하게 알루미늄배선상에 오버코팅막을 형성하여 유전율, 유전정점, 밀착성, 팽남 내열성, 내구성을 평가하였다. 그 결과를 표 4 에 나타내었다.

[비교예 14]

비교예 11 에서 얻어진 변성 폴리머를 사용하여 비교예 12 와 동일하게 알루미늄배선상에 오버코팅막을 형성하여 유전율, 유전정점, 밀착성, 팽남 내열성, 내구성을 평가하였다. 그 결과를 표 4 에 나타내었다.

[표 4]

		팽남 내열성	알루미늄배선부착 실리콘웨어와의 밀착성	내구성시험후의 금속층변화	유전정점	유전율(1MHz)	코드 No
실 시 예	14	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	I
	15	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	J
	16	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	K
	17	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	L
	18	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	M
비 교 예	12	불량	20/100	무변화	0.0007	2.2	O
	13	불량	60/100	무변화	0.0009	2.3	P
	14	양호	100/100	부식, 변색	0.0030	2.8	Q

표 4 의 결과에서, 본 발명의 변성 폴리머를 사용하면, 팽남 내열성, 밀착성, 내구성, 전기특성 등이 우수한 오버코팅막 (또는 중간절연막) 이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[실시에 19]

수소공급속도를 1.5 l/Hr 에서 0.5 l/Hr 로, 알릴글로시달에테르 100 중량부를 30 중량부로, 디쿠밀퍼옥시드 1.0 중량부를 8 중량부로 각각 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 에폭시 변성 폴리머 (R) 를 얻었다. 합성결과를 표 5 에 나타내었다.

[실시에 20]

알릴글리시달에틸을 무수알레산으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 19 와 동일하게 하여 무수말레산 변성 폴리머 (S) 를 얻었다. 합성결과를 표 5 에 나타내었다.

[비교예 15]

에폭시 변성을 하지 않은 것 이외에는, 실시예 19 와 동일하게 하여 미변성의 폴리머 (T) 를 얻었다. 합성결과를 표 5 에 나타내었다.

[표 5]

	폴리머조성(몰%)	중합 방법	Tg (°C)	분자량		변성기	변성율 (%)	Tg (°C)	변성후분자량		코드 No
				Mn×10	Mw×10 <sup>4</sup>				Mn×10	Mw×10 <sup>4</sup>	
실시예 19	TCD/에틸렌(38/62)	부가	135	2.40	5.18	에폭시	12	159	2.42	4.98	R
실시예 20	TCD/에틸렌(38/62)	부가	135	2.40	5.18	말레산	15	155	2.66	5.68	S
비교예 15	TCD/에틸렌(38/62)	부가	135	2.40	5.18	-	-	-	-	-	T

[실시에 21~ 22]

실시예 19 및 20 에서 얻어진 각 변성 폴리머 30 중량부와 4,4'-비스아지드벤잘 (4-메틸)시클로헥사는 1.2 중량부를 크실렌 100 중량부 중에 용해시켰다. 각 용액은 침전을 일으키지 않고, 균일한 용액이 되었다.

다음으로, 이 균일 용액을 4000 옹스트롬 두께의 SiO<sub>2</sub> 막상에 알루미늄배선을 형성한 실리콘웨어상에 스프인코팅법으로 도포하고, 90 °C 에서 6 0 초 동안 프리베이크하여 알루미늄배선상에 두께 3.3 μm 의 도막을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 각 샘플을 질소하에서 250 °C, 3 시간 동안 경화시키고, 막두께 3 μm 의 오버코팅막을 형성하여 유전율, 유전정점, 밀착성, 팽남 내열성, 내구성 (내열성 및 내습성) 을 평가하였다. 그 결과를 표 6 에 나타내었다.

## [비교예 16]

비교예 15 에서 얻어진 폴리머를 사용한 것 이외에는, 실시예 21 ~ 22 와 동일하게 실시하였다. 결과를 표 6 에 나타내었다.

[표 6]

	팽남 내열성	알루미늄배선부착 실리콘웨어와의 일착성	내구시험후의 금 속층변화	유전정접	유전율 (1MHz)	코드No
실시예21	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	R
실시예22	양호	100/100	무변화	0.0009	2.3	S
비교예16	일부변형	3/100	부식, 변색	0.0007	2.2	T

표 6 의 결과에서, 본 발명의 변성 폴리머를 사용하면, 팽남 내열성, 일착성, 내구성, 전기특성 등이 우수한 오버코팅막 (또는 층간절연막) 이 얻어지는 것을 알 수 있다.

## [실시예 23~ 24]

변성 폴리머 (I) 및 (J) 를 사용하고, 알루미늄배선이 형성된 실리콘웨어 대신에 10  $\mu$ m 두께의 폴리이미드막상에 구리배선을 형성한 기판을 사용한 것 이외에는 실시예 14 및 15 와 동일하게 실시하여 각각 막두께 3  $\mu$ m 의 오버코팅막을 형성하였다. 오버코팅막과 구리배선 및 폴리이미드막과의 일착성에 대하여 5 번째의 박리강도시험을 실시하고 평가한 바, 모두가 100/100 이었다.

## [비교예 17]

미변성의 폴리머 (O) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 23 ~ 24 와 동일하게 하여 실시하여 막두께 3  $\mu$ m 의 오버코팅막을 형성하였다. 오버코팅막과 구리배선 및 폴리이미드막과의 일착성에 대하여 5 번째의 박리강도시험을 실시하고 평가한 바, 20/100 이었다.

## 산업상이용가능성

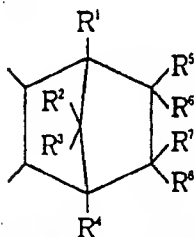
본 발명에 의하면, 유전율 또는 유전정접 등의 전기특성이 우수하고, 금속 또는 실리콘웨어 등의 타재와의 일착성이 우수한 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체, 그 제조 방법, 상기 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와 가교제를 함유하는 가교성 중합체 조성물, 그 성형물, 상기 조성물을 사용한 시트, 프레프레그, 적층체 등이 제공된다. 본 발명의 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 및 상기 중합체를 함유하는 조성물은 전자계산기, 통신기 등의 정밀기기의 회로 기판, 층간절연막, 반도체소자, 전자부품 등의 광범위한 분야에 적용할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

식 (A1)

## [화학식 A1]



(A1)

[식중,  $R^1 \sim R^8$  은 각각 독립적이고, 수소원자, 탄화수소기, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 실릴기, 또는 극성기(할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 또는 실릴기) 로 치환된 탄화수소기이다.

단,  $R^5 \sim R^8$  은 2 개 이상이 서로 결합되어 단환 또는 다환을 형성할 수도 있고, 이 단환 또는 다환은 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있을 수도 있으며 방향족 환을 형성할 수도 있다.  $R^5$  와  $R^6$  으로, 또는  $R^7$  과  $R^8$  로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다.]

으로 표시되는 반복 단위 [A] 를 가지는 노르보르넨계 부가중합체를 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물에 의하여 그라프트 변성하여 이루어지는, 불포화 에폭시 화합물에 의한 그라프트 변성율이 3 ~ 50 몰 % 또는 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그라프트 변성율이 7 ~ 50 몰 % 이고, 수평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 500,000 인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 노르보르넨계 중합체가 반복 단위 [A] 와 함께, 비닐화합물에서 유래하는 반복 단위를 가지는 노르보르넨계 모노머와 비닐화합물과의 부가공중합체인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체.

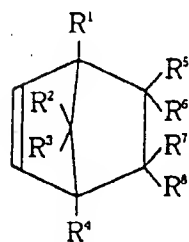
## 청구항 3.

제 2 항에 있어서, 노르보르넨계 부가공중합체가, 노르보르넨계 모노머의 반복 단위 [A] 를 30 중량 % 이상 함유하는 것인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체.

## 청구항 4.

식 (a1)

\* [화학식 a1]



(a1)

[식중, 각 부호의 의미는, 식 (A1) 에서와 동일함]

으로 표시되는 노르보르넨계 모노머를 주기율표 제 VIII 족에 속하는 전이금속화합물을 주성분으로 하는 중합 촉매의 존재 하에서 부가중합하고, 이어서 얻어진 노르보르넨계 부가중합체를 유기과산화물의 존재 하에서 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물을 반응시켜 그라프트 변성시키는 것을 특징으로 하는 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 제조 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 불포화 에폭시 화합물에 의한 그라프트 변성율이 3 ~ 50 몰 % 인 제조 방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그라프트 변성율이 7 ~ 50 몰 % 인 제조 방법.

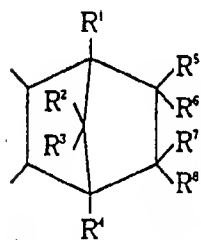
청구항 7.

노르보르넨계 모노머, 또는 노르보르넨계 모노머와 비닐화합물을 부가중합하여 얻어지는 수평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 500,000 의 노르보르넨계 부가중합체에, 유기과산화물의 존재 하에서, 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는, 불포화 에폭시 화합물에 의한 그라프트 변성율이 3 ~ 50 몰 % 또는 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그라프트 변성율이 7 ~ 50 몰 % 이고, 수평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 500,000 인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체의 제조 방법

청구항 8.

식 (A1)

[화학식 A1]



(A1)

[식중, R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 은 각각 독립적이고, 수소원자, 탄화수소기, 할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 실릴기, 또는 극성기(할로겐원자, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아미드기, 이미드기, 또는 실릴기) 로 치환된 탄화수소기이다.

단, R<sup>5</sup> ~ R<sup>8</sup> 은 2 개 이상이 서로 결합되어 단환 또는 다환을 형성할 수도 있고, 이 단환 또는 다환은 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있을 수도 있으며 방향족 환을 형성할 수도 있다. R<sup>5</sup> 와 R<sup>6</sup> 으로, 또는 R<sup>7</sup> 과 R<sup>8</sup> 로 알킬리덴기를 형성할 수도 있다.]

로 표시되는 반복 단위 [A] 를 가지는 노르보르넨계 부가중합체를 불포화 에폭시 화합물 및 불포화 카르복실산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 불포화 화합물에 의하여 그라프트 변성하여 이루어지는, 불포화 에폭시 화합물에 의한 그라프트 변성율이 3 ~ 50 몰 % 또는 불포화 카르복실산 화합물에 의한 그라프트 변성율이 7 ~ 50 몰 % 이고, 수평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 500,000 인 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체와, 가교제를 함유하고 있는 가교성 중합체 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 노르보르넨계 중합체가 반복 단위 [A] 와 함께, 비닐화합물에서 유래하는 반복 단위를 가지는 노르보르넨계 모노머와 비닐화합물과의 부가공중합체인 가교성 중합체 조성물.

청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 가교제가 ① 유기과산화물, ② 열에 의하여 효과를 발휘하는 가교제, 및 ③ 빛에 의하여 효과를 발휘하는 가교제에서 선택되는 가교성 중합체 조성물.

청구항 11.

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 변성 열가소성 노르보르넨계 중합체 100 중량부에 대하여, 가교제 0.001 ~ 30 중량부를 함유하는 가교성 중합체 조성물.

청구항 12.

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 가교보조제를 더 함유하는 가교성 중합체 조성물.

## • 청구항 13.

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 난연제를 더 함유하는 가교성 중합체 조성물.

## 청구항 14.

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 가교성 중합체 조성물을 성형하여 이루어지는 성형물.

## 청구항 15.

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 가교성 중합체 조성물로 이루어지는 층과 금속층이 적층된 구조를 가지는 적층체.

## 청구항 16.

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 가교성 중합체 조성물을 보강 기재에 함침시켜 이루어지는 프레프레그.